Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Clausthal, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Berlin, F. A. Gooch-New Haven, Conn., F. Haber-Charlottenburg, W. Hempel-Dresden, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, W. Muthmann-München, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Danzig, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London, R. F. Weinland-Tübingen, L. Wöhler-Karlsruhe, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann, in Göttingen und **Richard Lorenz**, in Frankfurt a. M.

Dreiundsiebenzigster Band.

Mit 52 Figuren im Text und 6 Tafel.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

1912.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 8. November 1911.

Seite

E. Ebler und M. Fellner, Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide. Mit 3 Figuren im Text. (1. August 1911.) . . . 1

G. G. Urasow, Bestimmte Verbindungen mit veränderlicher Zusammensetzung der festen Phase. Mit 8 Figuren im Text und 1 Tafel. (11. Mai 1911.) 31

Hermann Grossmann und Gustav Jäger, Über einige Verbindungen von organischen Salzen zweiwertiger Metalle mit Ammoniak, Pyridin und Phenylhydrazin. (24. August 1911.) 48

Henry Bassett und Hugh Stott Taylor, Die Einwirkung von Metalloxyden auf Phosphoroxychlorid, allein und in Gegenwart von gewissen organischen Verbindungen. (16. Juli 1911.) 75

F. Bahr und O. Sackur, Die thermische Bildung von Kaliummanganat aus Braunstein und Kaliumhydroxyd. Mit 7 Figuren im Text. (20. September 1911.) 101

Heft 2.

Ausgegeben am 30. Dezember 1911.

Wilhelm Bachmann, Untersuchungen über die ultramikroskopische Struktur von Gallerten mit Hilfe des Spalt- und Kardioid-Ultramikroskops. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (31. Juli 1911.) 125

P. P. Fedotieff, Ein besonderer Fall des heterogenen Gleichgewichts. Mit 1 Figur im Text. (20. Juli 1911.) 173

Ernst Jänecke, Über die Konstitution der Portlandzementklinker. Vorläufige Mitteilung. Mit 10 Figuren im Text und 1 Tafel. (9. September 1911.) 200

Wilhelm Prandtl, Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten. (23. September 1911.) 223

E. Fritzmann, Über Komplexverbindungen des Platins mit organischen Seleniden I. (12. September 1911.) 239

Rud. Wegscheider, Notiz über die Hydrate des Natriumkarbonats. (9. November 1911.) 256

251953

Seite

Giuseppe Oddo und Anna Mannessier, Phosphoroxychlorid als kryoskopisches Lösungsmittel. (12. August 1911.) 259

A. Stein, Die lineare Ausdehnung der festen Elemente als Funktion der absoluten Schmelztemperatur. Mit 1 Figur im Text. (8. August 1911.) 270

W. Herz, Die Löslichkeit von Alkalimetallsalzen in den dazu gehörigen Säuren. (1. November 1911.) 274

Heft 3.

Ausgegeben am 12. Januar 1912.

Seite

A. S. Ginsberg, Über einige künstliche Alumosilikate vom Typus $\overline{R}O.Al_2O_3.2SiO_2$. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (18. August 1911.) 277

S. Smolensky, Schmelzversuche mit Bisilikaten und Titanaten. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (18. August 1911.) 293

A. Hantzsch, Über rotes und blaues Kobaltohydrat. (13. November 1911.) 304

A. Hantzsch und Yuji Shibata, Über Rhodankobaltverbindungen — ein Beitrag zur Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze. Mit 6 Figuren im Text. (13. November 1911.) 309

J. D'Ans und W. Friederich, Über Derivate des Hydroperoxyds. Mit 1 Figur im Text. (2. November 1911.) 325

M. Seddig, Messung der Temperatur-Abhängigkeit der Brown-Zsigmondyschen Bewegung. Mit 9 Figuren im Text. (25. September 1911.) 360

Ph. E. Browning und Ph. L. Blumenthal, Die Erkennung einiger Elemente mit unlöslichen Sulfaten: Barium, Strontium, (Calcium) und Blei. (11. Oktober 1911.) 385

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 73.

Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide.

(Methoden zur Anreicherung und Isolierung radioaktiver Substanzen.)

Von

E. Ebler und M. Fellner.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Mit 3 Figuren im Text.

Das Verhalten radioaktiver Substanzen zu Kolloiden hat in mehrfacher Hinsicht ein erhebliches Interesse:

1. Das chemisch-analytische Verhalten der Salze radioaktiver Stoffe in ihren verdünnten Lösungen bei Gegenwart anderer Stoffe, welches die Grundlage für die Erkennung und vor allen Dingen für die rationelle Abscheidung der radioaktiven Elemente aus ihren natürlichen Vorkommnissen (Mineralien, Quellensedimenten und ähnlichem) bildet, wird wesentlich beeinflufst durch die gleichzeitige Gegenwart kolloidaler Substanzen oder durch kolloidale Substanzen, die sich im Verlaufe der chemisch-analytischen Operationen bilden.

2. Durch bewufste Anwendung der Adsorptionserscheinungen unter Verwendung solcher Kolloide, die sich nach stattgefundener Adsorption durch einfache Operationen wieder entfernen lassen (wie z. B. Arsentrisulfid durch Verflüchtigung als Arsentrichlorid, oder Kieselsäure durch Verflüchtigung als Siliciumfluorid u. a. m.) lassen sich bestimmte radioaktive Stoffe in vielen Fällen auf viel einfachere Weise als durch analytische Fällungsreaktionen oder fraktionierte Kristallisation oder Sublimation, durch „fraktionierte Adsorption“ isolieren bzw. anreichern.

Für die medizinische Verwendung ist besonders wichtig die Anreicherung durch Adsorption der radioaktiven Substanzen (namentlich des Radiums und der Radiumemanation) auf solchen Kolloiden, die in gröfserer Menge verträglich als Transportmittel der radioaktiven Substanzen in den Organismus dienen können. Hier bietet sich der Industrie der radioaktiven Substanzen ein weites, noch unbetretenes Arbeitsfeld.

3. Die Verteilung der Radioelemente in radioaktiven Mineralquellen auf die verschiedenen Quellenbestandteile (Gas, Wasser,

Sedimente, Mutterlaugen, Absätze in Quellspalten usw.) wird wesentlich bedingt durch die in der Mehrzahl der Mineralquellen stets enthaltenen anorganischen Kolloide (Kieselsäure, Eisen-, Mangan-, Aluminiumhydroxyd, Arsenverbindungen usw.).

4. Die sehr wichtige Frage nach der Verteilung der radioaktiven Elemente auf der Erde unter den Sedimentgesteinen wird bedingt durch die bei der Bildung der Sedimentgesteine vorhandenen Kolloide; denn die Sedimentgesteine sind die Produkte der Verwitterung präexistierender Eruptivgesteine und bei der Verwitterung dieser (die eine Hydrolyse der Silikatmoleküle ist) entstehen stets anorganische Kolloide, insbesondere Kieselsäurehydrat.[1]

5. Ebenso erklärt die Adsorption der radioaktiven Elemente durch Kolloide die Unterschiede in der Radioaktivität frischer und verwitterter Gesteine.[2]

6. Das aufserordentlich wichtige Verhalten in den Organismus gelangender radioaktiver Stoffe (sei es auf natürlichem Wege durch Einatmen von emanationshaltiger Luft oder auf künstlichem Wege durch Trinken von radioaktiven Mineralwässern oder künstlichen Lösungen von Radiumemanation oder durch Einspritzen von Radiumlösungen) wird wesentlich bedingt durch das Verhalten der radioaktiven Stoffe zu den im Organismus stets in grofser Zahl vorhandenen kolloidalen Substanzen.

Die Möglichkeit radioaktive Stoffe durch Adsorption an solche organische Kolloide zu binden, die im Körper an bestimmter Stelle unter Abgabe der radioaktiven Substanz zerfallen, gestattet bestimmte radioaktive Stoffe an bestimmter Stelle des Organismus zur Wirkung zu bringen.

7. Der für die Erkenntnis der radioaktiven Umwandlungen aufserordentlich wichtige Befund, dafs die Konstanten der Geschwindigkeit radioaktiver Vorgänge von allen äufseren Bedingungen (wie Temperatur, Aggregatzustand, Beimengungen) unbeeinflufsbar sind, ist bislang noch nicht in bezug auf den Zustand untersucht worden, in dem sich die radioaktiven Substanzen befinden, wenn sie auf Kolloiden adsorbiert sind. Man darf bei der geringen Kenntnis, die wir von dem Wesen der Adsorption zurzeit noch haben[3] nicht

---

[1] Vgl. z. B. H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre. 3. Aufl., Stuttgart 1910, S. 79 u. f.

[2] Siehe S. 18 u. 19.

[3] Insbesondere bei Gemischen stark dissoziierter Stoffe. Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 143 u. f.

für ausgeschlossen halten, dafs in diesem Zustand die Radioaktivitätskonstanten andere Zahlenwerte annehmen könnten.

8. Zum erfolgreichen Studium der Adsorptionserscheinungen überhaupt gebraucht man Stoffe, die sich in kleinster Menge ohne Anwendung vieler analytischer Operationen rasch und sicher quantitativ bestimmen lassen.

Diese Forderung erfüllen wie bei keiner anderen Körperklasse die elektrometrischen Bestimmungsmethoden radioaktiver Substanzen.[1]

Bei der grofsen Auswahl radioaktiver Stoffe und der schier unermefslichen Auswahl der Substanzen die im kolloidalen Zustande erhältlich sind ist die Möglichkeit anzustellender Versuche eine aufserordentlich grofse.

Für die ersten orientierenden Versuche wurden zunächst diejenigen radioaktiven Substanzen in den Kreis der Untersuchungen gezogen, die wie das Radium selbst ein industrielles und im Sinne der soeben unter 1. bis 6. genannten Gesichtspunkte ein allgemeines, insbesondere „geochemisches“ und medizinisches Interesse haben. Aus der grofsen Zahl der Kolloide wurde zunächst das Kieselsäurehydrat für die Untersuchungen gewählt und zwar aus drei Gründen:

1. Ist das Kieselsäurehydrat diejenige kolloidale Substanz, welcher im Haushalte der Natur (in Mineralquellen, bei der Verwitterung usw.) schon durch ihre allgemeine Verbreitung und grofse Menge die gröfste Bedeutung zukommt.

2. Läfst sich das Kieselsäurehydrat als Fluorid leicht verflüchtigen und eignet sich deshalb besonders zur „fraktionierten Adsorption“ zwecks Gewinnung oder Anreicherung radioaktiver Substanzen.

3. Ist Kieselsäurehydrat eines der wenigen Kolloide, die sich in reinem, definierten und einigermafsen reproduzierbaren Zustande darstellen lassen.

I. Radium und Kieselsäuregel.

Die für die folgenden Versuche verwendeten angereicherten Radiumpräparate wurden aus einem aufserordentlich radiumhaltigen St. Joachimsthaler Quellensediment gewonnen, das im Elster-Geitelschen Glockenapparat gemessen einen Sättigungsstrom von

---

[1] Einen bemerkenswerten Beitrag in dieser Richtung lieferte A. Ritzel, *Zeitschr. phys. Chem.* **67** (1909), 724.

$210 \cdot 10^{-3}$ E.S.E. pro 125 g unterhielt und dessen aktive Beschläge sich nach dem für ein aus Radium *A*, *B* und *C* bestehendes Gemisch geltenden Zeitgesetze zersetzten. Einige 100 g dieser Substanz wurden mit Königswasser unter Zusatz von Schwefelsäure ausgekocht und der Rückstand durch erschöpfendes Abrauchen mit Flufssäure und Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz von der Kieselsäure befreit. Die jetzt noch zurückgebliebenen Sulfate wurden zur Entfernung des Blei- und Radio-Bleisulfats mit einer heifsen salpetersauren Lösung von Ammoniumnitrat so lange ausgezogen,[1] bis in den Extrakten kein Blei mehr nachzuweisen war und nun der noch aus den Sulfaten von Barium und Radium bestehende Rückstand durch Schmelzen mit Soda in die Karbonate übergeführt. Diese in Salzsäure gelöst und eingedampft, bildeten das Untersuchungsmaterial. Die Chloride waren, wie die weiter unten wiedergegebenen Radiumbestimmungen zeigen, aufserordentlich aktiv und zeigten ein schwaches Selbstleuchten. Zur Gewifsheit, dafs wirklich Radiumsalz vorlag, wurde aus einem Teil aufgelösten Chlorides die angesammelte Emanation in einen Ionisierungsraum übergeführt und ihre Zersetzungsgeschwindigkeit einige Tage lang verfolgt.

Die Tabelle 1 gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 1.

Zeit in Tagen	J_t in Volt/Stdn. beobachtet	J_t in Volt/Stdn. berechnet	λ aus den beobachteten Werten von J_t berechnet in sec.$^{-1}$	H.C. in Tagen aus λ berechnet
0	850.2	850.2	—	—
0.99	689.7	710.2	$2.45 \cdot 10^{-6}$	3.27
2.06	553.8	588.7	$2.41 \cdot 10^{-6}$	3.33
3.04	453.8	495.5	$2.39 \cdot 10^{-6}$	3.35
4.07	367.6	408.9	$2.38 \cdot 10^{-6}$	3.36
			Mittel: $2.41 \cdot 10^{-6}$	3.33

Einige Zeit in der Chloridlösung belassene Platindrähte zeigten einige Tage nach dem Abspülen der Radiumlösung fast keine Aktivität mehr, ein Zeichen dafür, dafs die Radiumlösungen vom Radium *D* völlig befreit waren.

Die reine für die aus Radiumemanation entstehenden aktiven Beschläge geltende Abklingung bewies die völlige Abwesenheit von Thoriumprodukten.

[1] E. Ebler, *Zeitschr. analyt. Chem.* **50** (1911), 611.

Das für die Untersuchung verwendete Kieselsäurehydrat war zum Teil durch erschöpfende Dialyse angesäuerter Natriumsilikatlösungen und nachheriges Eindampfen auf dem Wasserbade gewonnen worden. Es stellte ein weifses sehr lockeres Pulver dar, dessen analytische Zusammensetzung etwa der Formel $4SiO_2.3H_2O$ entsprach, denn beim Glühen der Substanz entwichen 19.1% H_2O, während $4SiO_2.3H_2O$ einen Gehalt von 18.3% H_2O erfordert.

Dieses Kieselsäurehydrat war mit Flufssäure nicht ganz zu verflüchtigen sondern hinterliefs 0.3% Rückstand. Dies rührt daher, dafs sich durch Dialyse angesäuerter Wasserglaslösungen keine rückstandslos durch Flufssäure vertreibbare Kieselsäure herstellen läfst, offenbar weil in den angesäuerten Natriumsilikatlösungen nicht alles Natrium abdissoziiert ist.

Will man — und dies wird für die in Aussicht genommenen „fraktionierten Adsorptionen" angereicherter radioaktiver Stoffe notwendig sein — vollkommen vertreibbare Kieselsäure verwenden, so mufs man die kolloidale Kieselsäure durch Hydrolyse von Kieselsäureestern[1] oder besser durch Hydrolyse von verdünntem Siliciumtetrachloriddampf bereiten, wofür wir jüngst ein geeignetes Verfahren angaben.[2]

Die für die Versuche verwendeten Säuren (Flufssäure, Salzsäure, Salpetersäure) waren für die Analyse bestimmte reinste Präparate. Die Flufssäure hinterliefs einen kleinen Rückstand von 0.03%, der sich mangels eines Destillationsapparates aus Platin nicht vermeiden liefs.

Zu den Messungen diente ein Wulfsches Quarzfadenelektrometer[3] mit direkt aufgesetzter Ionisierungskammer.

Bei einigen Versuchen mit erheblichen Radiummengen wurde jeweils die absolute Radiummenge bestimmt nach Eve[4] durch Messung der γ-Strahlung der im Gleichgewicht vorhandenen Menge Radium *C* und Vergleich unter denselben Bedingungen mit einem Radiumpräparat von bekanntem Radiumgehalt.

Zu diesem Zweck wurden die zu messenden Substanzen in Bleischachteln[5] von allseitig 1 cm Dicke in die Ionisierungskammer gebracht.[6]

---

[1] Grimeaux, *Compt. rend.* **98** (1884), 1434, und *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **17** (1884), 109.

[2] E. Ebler und M. Fellner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44** (1911), 1915.

[3] *Phys. Zeitschr.* **8** (1907), 78. 246. 527; **10** (1909), 251.

[4] Le Radium **3** (1906), 225.

[5] E. Ebler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43** (1910), 2617.

[6] Diese Methode ist hier, wo die Abwesenheit von Thoriumprodukten

Bei den schwächer radiumhaltigen Produkten wurde durch Messung der Gesamtstrahlung nach eingetretenem Gleichgewicht das Verhältnis der adsorbierten zur nicht adsorbierten Radiummenge bestimmt.

Es wurde, um Doppelversuche anstellen zu können, stets das Ausgangsmaterial gewogen und gemessen, sodann in Lösung gebracht und diese mit der Pipette in zwei bzw. vier gleiche Teile geteilt.

Diese wässerigen Lösungen kamen sodann in vorher gewogene und mit einer abgewogenen Menge Kieselsäure beschickte Glasröhren der nebenstehenden Form. Nach Beschickung wurden diese Röhren an der verjüngten Stelle vor dem Gebläse abgeschmolzen, sodann einschliefslich des abgezogenen Stückes zurückgewogen und so alle notwendigen Daten ermittelt.



Fig. 1.

Die in dieser Weise vorbereiteten Röhren wurden dann in Bädern von bestimmter Temperatur während bestimmter Zeitdauer paarweise an einer eigens zu diesem Zwecke konstruierten mit einem Elektromotor betriebenen Vorrichtung geschüttelt. Nach Beendigung des Schüttelns wurde durch Zentrifugieren die Kieselsäure von der überstehenden klaren Lösung getrennt. Während die wässerige Lösung auf dem Wasserbad eindampfte, wurde die in Platinschalen übergespülte Kieselsäure durch Abrauchen mit Flufssäure unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure völlig vertrieben. Nach Wägung beider Rückstände konnte nach Eintreten des radioaktiven Gleichgewichts[1] die elektrometrische Bestimmung vorgenommen werden.

Als Gefäfsmaterial wurde aufser dem Platin ausschliefslich Quarz verwendet.

Die Tabellen 2 und 3 geben die Ergebnisse einiger Versuche wieder.

Man sieht diese Adsorption der Radiumsalze stellt, namentlich dann, wenn man sie „fraktioniert“ anwendet (d. h. aus der an-

---

festgestellt wurde, erlaubt. Sonst hätte man, da Thorium *D* ebenfalls eine durchdringende γ-Strahlung liefert, das Radium durch die im Gleichgewicht vorhandene Emanation bestimmen müssen was in einigen Fällen zur Kontrolle auch ausgeführt wurde.

[1] Bei einigen Versuchen ist dieses noch nicht ganz erreicht, ein Umstand, der aber nur einen verschwindend kleinen Fehler zuungunsten der adsorbierten Menge bewirkt.

Tabelle 2.

Ausgangssubstanz Gewicht in g	Ausgangssubstanz Ra (met) in mg	Gewicht des Kieselsäure-hydrats	Gewicht des Lösungs-mittels	Dauer des Schüttelns in Stdn.	Tempe-ratur in °
0.0264	$3.23 \cdot 10^{-2}$	1.1256	24.5	$4^1/_2$	86
0.0312	$3.77 \cdot 10^{-2}$	4.1432	21.7	$4^1/_2$	86

Gewicht des nicht adsorb. Teiles in g	Gewicht des adsorbierten[1] Teiles in g	Ra (met) in mg im nicht adsorbierten Teil	Ra (met) in mg im adsorbiert. Teil	Adsorbiertes Radium in % der Gesamtmenge
0.0225	0.0004	—	$3.30 \cdot 10^{-2}$	100
0.0218	0.0084	$0.34 \cdot 10^{-2}$	$3.23 \cdot 10^{-2}$	86

Tabelle 3.

Ausgangssubstanz Gewicht in g	Ausgangssubstanz Aktivität in Volt/Stdn.	Gewicht des Kieselsäure-hydrats in g	Gewicht des Lösungs-mittels in g	Dauer des Schüttelns in Stdn.	Tempe-ratur in °
0.0540	1800.0	1.2976	50.0	24	15
0.0042	4157.6	1.1192	25.39	$2^1/_2$	80
0.0042	6060.1	0.9976	27.45	5	80

Gewicht des nicht adsorb. Teils in g	Gewicht des adsorb. Teils in g	Aktivität des nicht adsorb. Teils in Volt/Stdn.	Aktivität des adsorbierten Teils in Volt/Stdn.	Verhältnis d. Aktivität des adsorb. zum nicht adsorbierten Teil
0.0435	0.0108	1183.9	15832.0	13.4 : 1
0.0118	0.0016	377.0	4221.3	11.2 : 1
0.0134	0.0013	118.0	4191.2	35.5 : 1

gereicherten Substanz die Kieselsäure durch Flufssäure vertreibt, den aktiven Rückstand löst, die Lösung mit neuer Kieselsäure behandelt und dieses Verfahren öfters wiederholt)[2] in vielen Fällen eine viel einfachere und in gröfseren Radioaktivitätsintervallen zum Ziele führende Trennungsmethode des Radiums vom Barium dar, als die bisher beschriebenen Verfahren.[3]

[1] Abzüglich des Gewichts der in der Kieselsäure und der Flufssäure enthaltenen nicht vertreibbaren Bestandteile (siehe S. 5).

[2] Wobei natürlich eine völlig rückstandslos vertreibbare Kieselsäure angewendet werden mufs (siehe S. 5).

[3] S. Curie, Dissertation, S. 29. (Fraktionierte Kristallisation der Chloride.) — F. Giesel, Radioaktive Stoffe, S. 8. (Fraktionierte Kristallisation der

Diese Methode der fraktionierten Adsorption vermittels Kolloiden hat vor anderen Verfahren noch den Vorteil, dafs sie sich einerseits zum Anreichern des Radiums schon auf ganz verdünnte Lösungen, die auch irgendwelche andere Salze noch enthalten können (Erzaufschlüsse u. ä.) unter Umgehung chemischer Operationen anwenden läfst und dafs man andererseits bei hochkonzentrierten Präparaten selbst bei kleinsten Mengen keine Verzettelung der Substanz zu befürchten hat, denn die minimalen Substanzmengen sind ja stets mit einer gut zu handhabenden Quantität Kieselsäure oder Lösungsmittel vermischt, und analytische Operationen, wie Filtrieren, Kristallisieren usw. kommen dabei mit den kleinsten Substanzmengen nicht vor.

Auch geochemisch ist die Adsorption des Radiums von besonderem Interesse, wie weiter unten[1] gelegentlich der Adsorption der Radiumemanation ausführlich geschildert wird. Der erhebliche Radiumgehalt gewisser Quellensedimente,[2] die erhöhte Aktivität verwitterter Gesteine[3] und mancher Sedimentgesteine[4] erklärt sich zwanglos durch die Adsorption des Radiums durch die kolloidale Kieselsäure, des Hauptproduktes der atmosphärischen Verwitterung eruptiver Gesteine.[5]

Anhangsweise möge hier auch noch erwähnt werden die adsorbierende Wirkung des kolloidalen Mangandioxydhydrates auf

---

Bromide.) — W. Marckwald, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 88. (Fraktionierte Umsetzung mit Na-Amalgam.) — A. Coehn, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** (1904), 811. (Elektrolyse mit Hg-Kathoden.) — A. Stock und H. Heynemann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 4088. (Fraktionierte Sublimation der Bromide im Vakuum).

[1] S. 18 dieser Abhandlung.

[2] E. Ebler und M. Fellner, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 260.

[3] J. Elster und H. Geitel, v. d. Borne, A. Gockel, S. 18 dieser Abhandlung, Anm. 3 und 4.

[4] F. Henrich, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **13** (1907), 400. — W. Petrascheck, Verhdl. d. k. k. Geolog. Reichsanstalt, Wien **1908**, 365 u. f.

[5] Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dafs die fast völlige Inaktivität der Quarzsande, mancher Sandsteine und Quarzite (also kieselsäurereicher Gesteine) (A. Gockel, Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik **7** (1910), 487; Joly, Radioactivity and Geology) keineswegs gegen diese Annahme spricht, denn die Kieselsäure dieser Gesteine ist kein kolloidales Hydrolysenprodukt, sondern entstammt gröfstenteils mechanisch zertrümmerten Quarzen präexistierender Eruptivgesteine, die aus Schmelzflüssen kristallisiert sind.

Radiumsalze. Es wurde nach den Angaben von A. Marck[1] durch Zersetzung von Kaliumpermanganatlösung mit der berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd, und nachherige Dialyse des Zersetzungsproduktes ein etwa 0.1 %iges reines tiefbraunes Mangandioxydsol hergestellt und 25 ccm dieses mit einigen Kubikzentimetern einer Barium-Radiumchloridlösung versetzt. Es trat sofort Ausflockung von Mangandioxydgel ein. Dieses wurde abfiltriert, getrocknet und ebenso wie vorher das ursprüngliche Radium-Bariumchlorid im Elster-Geitelschen Glockenapparat gemessen. Es zeigte sich hierbei, dafs der gröfste Teil des Radiums von der kleinen Menge ausgeflockten kolloidalen Mangandioxyds adsorbiert wurde. Die Gesamstrahlung der auf den Zerstreuungszylinder im Elster-Geitelschen Glockenapparat gelegten ursprünglichen Substanz (einige Zentigramm) erzeugte einen Spannungsabfall von 8000 Volt/Stdn.; das abfiltrierte Mangandioxyd, das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet etwa 0.03 g wog, erzeugte in derselben Weise gemessen einen Spannungsabfall von 7000 Volt/Stdn. Beim Mangandioxyd ist man mehr als bei anderen Kolloiden geneigt die Adsorption elektropositiver Metalle aus ihren verdünnten Lösungen als eine Salzbildung und zwar speziell als die Bildung von Pyromanganiten zu erklären. Auch hier sehen wir wieder ein ähnliches Verhalten von Radium und Kalium; ist doch das Mangandioxyd in der Analyse besonders als Mitreifser des Kaliums bekannt.

Das Verhalten des Mangandioxyds gegen Radiumsalze erklärt nun ohne weiteres die erhebliche Aktivität des „Reissacherits“,[2] einer radium- und manganreichen Abscheidung der durch ihren aufserordentlich hohen Radiumemanation- aber sehr geringen Radiumgehalt bekannten Gasteiner Thermen.[3]

Auch in einigen Baden-Badener Thermen spielt offenbar das Mangandioxyd in der Verteilung des Radiums auf Quellensediment und Quellwasser eine wesentliche Rolle, worauf C. Engler und H. Sieveking zuerst aufmerksam machten.[4] Das Mangan hat aber, wie C. Engler[5] durch einen Fällungsversuch von Mangansuperoxyd bei Gegenwart von Radiumbromid bewies, lediglich eine verteilende

---

[1] Albert Marck, Die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch kolloidales Mangandioxyd. Inaug.-Diss., Heidelberg 1907.

[2] Jahrbuch d. K. K. Geolog. Reichsanstalt 7 (1856), 312.

[3] H. Mache, Monatshefte für Chemie 26 (1905), 362.

[4] *Z. anorg. Chem.* 53 (1907), 19.

[5] *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 721.

Wirkung auf das in einer Quelle vorhandene Radiumsalz. Die adsorbierende Wirkung des Mangandioxyds auf Erdalkalisalze tut sich am deutlichsten kund durch die Existenz des Barytpsilomelans, welches Mineral man meistens als Bariumsalz der pyromanganigen Säure zu deuten pflegt. Es verdankt aber seine Entstehung vermutlich einem Vorgange, dessen Vorstufe der Adsorption des Radiums durch kolloidales Mangandioxyd vollständig analog ist.

Dafs das Mangan in den Badener Quellensedimenten nicht immer das gesamte vorhandene Radium bindet, obwohl stöchiometrisch stets ein Überschufs an Mangan vorhanden ist, liegt eben daran, dafs bei diesen Adsorptionserscheinungen die Geschwindigkeit der Adsorption aufserordentlich von dem speziellen Zustand (spezifische Oberfläche) der Kolloide abhängig ist.

Die Beobachtungen von Ramsauer und Caan[1] nach denen sich die Ausscheidung der dem Körper einverleibten Radiummengen über mehrere Jahre hinziehen kann, scheint uns die oben ausgesprochene Vermutung zu bestätigen, dafs der Organismus Kolloide besitzt, die das einmal einverleibte Radium zurückhalten.

Es ist noch zu erwähnen, dafs nach einem von uns angestellten vorläufigen Versuche Radium von kolloidaler Acetylcellulose nur sehr wenig und von Tierkohle bzw. Rufs nach M. Levin[2] nicht adsorbiert wird.

Adsorptionsversuche mit anderen, insbesondere organischen Kolloiden von physiologischer Bedeutung sind im Gange.

Es sei hier noch eine gelegentliche Beobachtung erwähnt, die zeigt, dafs auch die Kolloide des Kautschuks stark adsorbierend auf Radiumsalze einwirken. Diese Tatsache ist nicht unwesentlich für die Montierung starker Radiumpräparate, die für Bestrahlungszwecke zum medizinischen Gebrauch noch vielfach in Ebonitkapseln untergebracht werden.

Ein mehrere Jahre zu medizinischen Bestrahlungszwecken in einer Ebonitkapsel in einem Federkiel untergebrachtes starkes Radiumbromidpräparat sollte für andere Zwecke gebraucht werden. Bei dem Versuche, es herauszunehmen zeigte sich, dafs unter der mehrjährigen Einwirkung des Radiums der Federkiel und die Innenwandung der Hartgummikapsel zu einer schwammigen Masse zersetzt war. Der Inhalt der Kapsel wurde unter Zusatz von heifser Salzsäure herausgebohrt und zwecks Zersetzung beigemengter

[1] Münch. Med. Wochenschrift Nr. 27 (1910).

[2] *Physik. Zeitschr.* 7 (1906), 695.

organischer Substanz mit rauchender Salpetersäure zur Trockene gedampft.

Dieser Eindampfrückstand enthielt nach der Methode von Eve bestimmt 0.39 mg $RaBr_2$, während die ursprünglich in der Kapsel befindliche Menge einige Milligramme betragen hatte. Die ausgespülte und gut ausgebohrte Kapsel, die stark aktiv war, wurde nunmehr verascht und die sulfathaltige Asche (vom Schwefel des Ebonits) mit etwa dreifach normaler Salzsäure ausgezogen und der Rückstand nach dem Trocknen gemessen. Er enthielt 1.82 mg $RaBr_2$.

Es war also ein aufserordentlich grofser Betrag des Radiumbromids offenbar unter Mitwirkung von Feuchtigkeit in die Kolloide des Kautschuks gegangen.

II. Radioblei und Kieselsäuregel.

Die Versuche wurden in derselben Weise wie beim Radium ausgeführt.

Bleihaltiges Radioblei (Radium *D, E, F*)[1] wurde aus St. Joachimsthaler Uranpecherz[2] nach den von K. A. Hofmann und Strauss[3] und K. A. Hofmann und Wölfl[4] beschriebenen Methoden dargestellt.

Intensive α-Strahlung (Radium *F*) und das Nichtvermögen zu emanieren bewiesen die Abwesenheit von Radium.

In nachstehender Tabelle sind einige Versuchsresultate wiedergegeben.

Man sieht, diese Adsorption des Radiobleis stellt, namentlich wenn man sie „fraktioniert“[5] anwendet eine Trennungsmethode der aktiven Bestandteile des Radiobleis vom inaktiven Blei dar, die in wesentlich gröfseren Aktivitätsintervallen und vor allen Dingen viel bequemer als die bislang beschriebenen Methoden[6] zum Ziele führen wird; denn man hat dabei selbst beim Arbeiten mit kleinsten Mengen diese stets mit einer bequem handzuhabenden Menge Kiesel-

---

[1] Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **3** (1911), 396.

[2] Die K. K. Grubenverwaltung von St. Joachimsthal stellte in dankenswerter Weise einige Kilogramm Uranpecherz zur Verfügung.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 3126.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1453.

[5] Siehe beim Radium S. 7.

[6] K. A. Hofmann, Die radioaktiven Stoffe, Leipzig 1904, S. 37—40. — K. A. Hofmann u. E. Strauss, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 3130; **34** (1901), 908. 3035. — K. A. Hofmann u. R. Wölfl, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 1453. — K. A. Hofmann, R. Wölfl u. G. Ebert, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2428.

Tabelle 4.

Ausgangssubstanz Gewicht in g	Ausgangssubstanz Aktivität in Volt/Stdn.	Gewicht des Kieselsäurehydrats in g	Gewicht des Lösungsmittels in g	Dauer des Schüttelns in Stdn.	Temperatur in °
1.6995	1921.5	2.0532	60.0	25	15
0.1430	467.0	0.9896	22.2	2	80
0.1428	474.7	4.1620	23.4	2	80

Gew. des nicht adsorbierten Teiles in g	Gewicht des adsorbierten Teiles in g	Aktivität des nicht adsorbierten Teiles in Volt/Stdn.	Aktivität des adsorbierten Teiles in Volt/Stdn.[1]	Verhältnis der Aktivität im adsorbierten zum nicht adsorbierten Teil.
1.3394	0.0153	231.3	4724.7	20.4 : 1
0.1355	0 0114	80.4	562.4	7.0 : 1
0.1081	0.0507	81.0	764.7	9.4 : 1

säure oder Lösungsmittel vermischt und hat mit der aktiven Substanz selbst keinerlei analytische Operationen (wie Filtrieren, Destillieren usw.) vorzunehmen.

Die Möglichkeit einer vollständigen Abtrennung des inaktiven Bleis aus Radiobleigemischen (Ra *D*, Ra *E* und Ra *F*) hat deshalb ein hervorragendes Interesse weil diese Trennung die Grundlage für die Erbringung des direkten experimentellen Beweises ist, daſs Blei das inaktive Endprodukt der Radiumzerfallreihe ist.[2]

Wir haben Anhaltspunkte dafür, daſs durch die Adsorption vermittelst Kieselsäure auch das Gleichgewicht zwischen den radioaktiven Bestandteilen des Radiobleis (Ra *D*, Ra *E* und Ra *F*) gestört wird und zwar in dem Sinne, daſs der adsorbierte Anteil etwas reicher an Radium *F* (Polonium) und der nicht adsorbierte Anteil reicher an Radium *D* wird, als dem radioaktiven Gleichgewicht entspricht.

Infolgedessen nimmt nach der Trennung die α-Strahlenaktivität

[1] Die Zunahme der Aktivität des adsorbierten Teiles gegenüber derjenigen der Ausgangssubstanz ist eine scheinbare und beruht auf der Entfernung der inaktiven Materie (Bleisalz), die in der Ausgangssubstanz stark adsorbierend auf die leicht adsorbierbaren α-Strahlen des Ra *F* eingewirkt hat.

[2] Nur der Mangel an genügend Ausgangsmaterial ist der Grund, weshalb vorläufig weitere „fraktionierte Adsorptionen“ mit dem Endziel die aktive Substanz frei von Blei zu erhalten und eventuell die Wiederbildung des Bleies festzustellen unterlassen werden mußten.

im adsorbierten Teil etwas ab und im nicht adsorbierten Teil etwas zu.

Der Gehalt an Ra*F* (Polonium) war in den Radiobleipräparaten zu klein um diese Frage weiter verfolgen zu können. — Die Trennung des Ra *F* (Polonium) durch „fraktionierte Adsorption" soll demnächst an poloniumreichen Wismut aus Pechblende untersucht werden.

Die Adsorption der langlebigen Zersetzungsprodukte der Radiumemanation (Radium *D*, *E* und *F*) durch Kolloide hat nun noch eine besondere physiologische Bedeutung. Wie weiter unten[1] gezeigt wird hat Kieselsäurehydrat auch für die Radiumemanation ein grofses Adsorptionsvermögen; da wir wohl annehmen können, dafs auch einige der im Organismus vorhandenen Kolloide analoge Eigenschaften haben sehen wir, dafs der Organismus imstande ist sowohl die Radiumemanation, als auch deren langlebigen Zersetzungsprodukte aufzuspeichern. Dieses Verhalten verdient deshalb ein besonderes Interesse weil neuerdings F. Gudzent[2] nachweisen konnte, dafs es das Radium *D* ist, welches auf das durch anormalen Stoffwechsel im tierischen Organismus gebildete Mononatriumurat lösend und zerstörend einwirkt, indem es dieses Salz zunächst in löslichere Formen umlagert und weiter deren Zersetzung bis zu Ammoniak und Kohlensäure katalytisch beschleunigt. Ihm ist wohl deshalb die zuerst von Loewenthal[3] festgestellte Wirkung der Radiumemanation auf den menschlichen Organismus zuzuschreiben.

Von der direkten Einverleibung des Radium *D* in den Organismus wird man diese Wirkungen nicht in allen Fällen erwarten dürfen, weil bei der indirekten Einbringung über die gasförmige Emanation eine aufserordentliche Verteilung des Radium *D* bewirkt wird.

Die Beobachtungen von A. Caan[4] über die Radioaktivität menschlicher Organe finden ebenfalls eine sehr einfache Erklärung durch die Adsorption eingeatmeter Radiumemanation und ihrer langlebigen Zersetzungsprodukte. Radiumemanation ist nach den Untersuchungen von I. Elster und H. Geitel[5] eine so verbreitete

---

[1] Siehe S. 14 u. f.

[2] Das Radium in Biologie u. Heilkunde 1 (1911), 14.

[3] *Phys. Zeitschr.* 7 (1906), 563.

[4] Sitzungsberichte d. Heidelberger Akademie d. Wissenschaften (Stiftung Heinrich Lanz). Jahrgang 1911; 5. Abhandlg.

[5] *Physik. Zeitschr.* 2 (1901), 590; 3 (1902), 76. 305; 4 (1903), 530; 5 1904), 18.

Substanz, dafs sie allenthalben eingeatmet wird. Eine notwendige Folge der Adsorption der eingeatmeten Emanation und ihrer Zersetzungsprodukte ist die Beobachtung A. Caans, dafs die Radioaktivität menschlicher Organe mit dem Lebensalter offenbar zunimmt.[1]

III. Radiumemanation und Kieselsäuregel.

0.02 g Radium-Bariumbromid,[2] dessen Gehalt nach der Methode von Eve[3] (durch Vergleich der Stärke der γ-Strahlung der im Gleichgewicht befindlichen Menge Radium *C* mit der γ-Strahlung eines Radiumpräparates von bekanntem Gehalte unter den gleichen Bedingungen), sich zu 2.5 % $RaBr_2$ ermittelte, wurden in einem Schälchen unbedeckt in einem geschlossenen Raume von etwa 1 l Inhalt (leeres Exsikkatorengefäfs) zusammen mit 1.25 g Kieselsäurehydrat[4] 2×24 Stdn. lang stehen gelassen.

Nach der Herausnahme aus dem Exsikkatorengefäfs wurde die Aktivität der Kieselsäure in dünner Schicht in einem Elster-Geitelschen Glockenapparat[5] (Kapazität = 13.8 cm) gemessen. Sie war sehr erheblich, denn die 1.25 g Kieselsäure erzeugten einen Spannungsabfall von 602.2 Volt/Stdn. pro 1.25 g.

Diese Aktivität könnte von den aus der Radiumemanation sich bildenden aktiven Beschlägen (Ra*A*, Ra*B* und Ra*C*) stammen, die sich nach langer Exposition in etwa je 28 Min. zur Hälfte zersetzen und deshalb nach abermals 24 Stdn. nicht mehr hätten vorhanden sein dürfen. Nach dieser Zeit aber war die Aktivität der Kieselsäure nur um etwa 4 % gesunken, konnte also nicht auf der Anwesenheit von Zersetzungsprodukten der Radiumemanation sondern nur auf der Gegenwart adsorbierter Emanation selbst beruhen. Es wurde dies weiterhin bewiesen, indem die Zersetzung der adsorbierten Emanation während einiger Tage verfolgt wurde.

---

[1] Leider ist bei den Untersuchungen von A. Caan keine experimentelle Entscheidung über die Frage getroffen worden welche radioaktive Substanz die Radioaktivität der menschlichen Organe bedingt. — Wenn die hier gegebene Erklärung richtig ist, kann diese Substanz nicht Radium, sondern mufs Radium *D* sein. Diese Frage liefse sich experimentell sehr leicht entscheiden.

[2] Bezogen von Armet de l'Isle.

[3] Le Radium **3** (1906), 225.

[4] Von demselben Präparat, das zu den früheren Adsorptionsversuchen gedient hatte.

[5] Zeitschr. f. Instr. Kde. **24** (1904), 193.

Über diese Messungen gibt Tabelle 5 auf S. 16 Auskunft.

Die für Radiumemanation berechneten Werte von J_t wurden aus der Gleichung $J_t = J_o \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ mit $\lambda = 2.085 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$ ermittelt.[1] Aus dieser Gleichung folgt weiter:

$$\lambda = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{J_o}{J_t}$$

und

$$\text{H. C.} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln 2.$$

Diese Versuchsergebnisse zeigen, dafs die adsorbierte aktive Substanz im wesentlichen Radiumemanation ist und dafs die Adsorption der Emanation durch die kolloidale Kieselsäure eine sehr intensive ist.

In Fig. 2 sind die in Tabelle 5 enthaltenen Versuchsergebnisse graphisch dargestellt. Auf der Abszisse sind die Zeiten in Tagen,

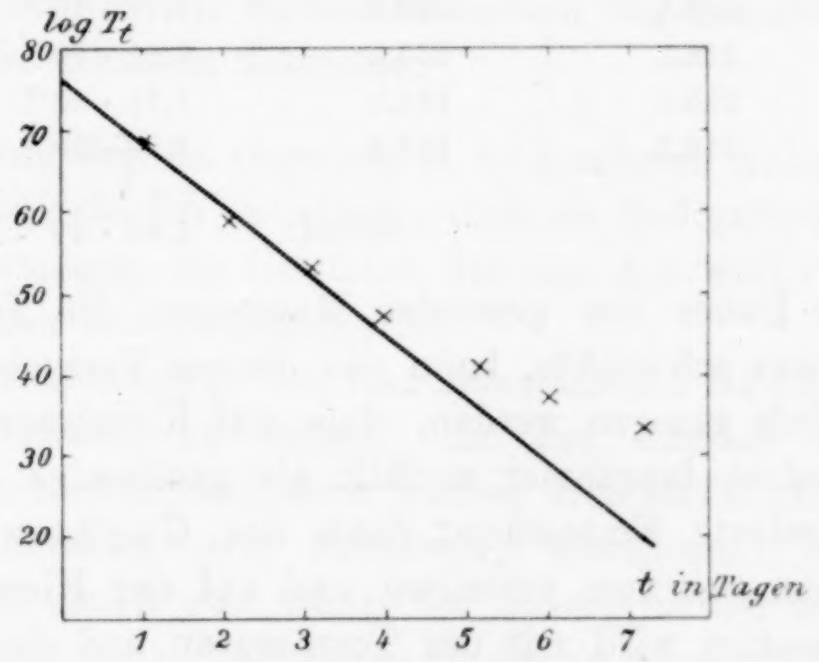


Fig. 2.

und auf der Ordinate die Logarithmen der relativen Sättigungsstromstärken aufgetragen.

Die ausgezogene Kurve stellt den Zerfall reiner Radiumemanation dar.

Es ist zu bemerken, dafs die Zersetzung der adsorbierten Emanation etwas langsamer verläuft, als bei Radiumemanation im gasförmigen oder gelösten Zustande. — Da der Elster-Geitelsche Apparat nicht absolut gasdicht gemacht werden kann und aufserdem

[1] P. Curie, Le Radium 7 (1910), 37.

Tabelle 5.

Radiumemanation und Kieselsäuregel.

0.02 g Radium-Bariumbromid, das 2.5 % $RaBr_2$ enthielt, wurde in einem 1 l-Gefäfse unter Vermeidung direkter Berührung mit 1.25 g Kieselsäurehydrat 48 Stdn. stehen gelassen.

Danach unterhielten die 1.25 g Kieselsäure einen Sättigungsstrom von 7.7×10^{-3} E. S. E.

Die von der Kieselsäure adsorbierte radioaktive Substanz zeigte folgende Zersetzungsgeschwindigkeit.

Zeit in Tagen	J_t in Volt/Stdn. beobachtet	J_t in Volt/Stdn. berechnet	λ aus den beobachteten Werten von J_t berechnet in sec^{-1}	H. C. in Tagen aus λ berechnet
0	575.8	575.8	—	—
1.05	485.5	476.2	$1.88 \cdot 10^{-6}$	4.25
2.10	389.6	395.7	$2.16 \cdot 10^{-6}$	3.72
3.07	338.8	332.0	$2.00 \cdot 10^{-6}$	4.02
4.00	297.7	280.3	$1.91 \cdot 10^{-6}$	4.20
5.18	256.3	227.2	$1.81 \cdot 10^{-6}$	4.44
6.04	236.5	194.5	$1.71 \cdot 10^{-6}$	4.69
7.19	216.3	157.8	$1.58 \cdot 10^{-6}$	5.08
		Mittel:	$1.86 \cdot 10^{-6}$	4.34

während der Dauer der gesamten Messungen die Temperatur im Mefsraum etwas schwankte, kann aus diesem Versuch nicht der bestimmte Schlufs gezogen werden, dafs auf Kieselsäure adsorbierte Radiumemanation langsamer zerfällt als gasförmige oder in einer Flüssigkeit gelöste Emanation; denn das Gleichgewicht zwischen der im Ionisierungsraum verteilten und auf der Kieselsäure adsorbierten Emanation wird mit der Temperatur und der Feuchtigkeit schwanken.

Es sei hier beiläufig erwähnt, dafs die von E. Wedekind und H. Baumhauer[1] gemachte Beobachtung, dafs kolloidale Thoriumsole die Thoriumemanation rascher abgeben als eine grob disperse Aufschlämmung von metallischem Thorium, dagegen langsamer als eine Lösung von Thoriumnitrat offenbar auf analogen Adsorptionserscheinungen der Thoriumemanation beruht.

Ob die von Wo. Ostwald[2] diesem Befunde zugeschriebene Bedeutung, dafs hier eine durch den kolloidalen Zustand verursachte

[1] *Kolloid. Zeitschr.* **5** (1909), 192.

[2] Grundrifs der Kolloidchemie (Dresden 1911), **1.** 122.

Anderung der Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfallsprozesses selbst vorliege zutrifft, bedürfte noch der weiteren Untersuchung.[1]

P. Curie und J. Danne[2] haben beobachtet, dafs gewisse amorphe Substanzen wie Celluloid, Bernstein, Kautschuk und ähnliche einige Zeit mit Radiumemanation in Berührung gebracht, die „induzierte Radioaktivität“ langsamer verlieren, als es das für ein Gemisch aus Radium *A*, *B* und *C* geltende Exponentialgesetz verlangt, dem sonst alle „aktivierten“ Körper gehorchen. Diese Erscheinung wurde vermutungsweise durch die Annahme mechanisch-okkludierter Emanation erklärt.

L. Bunzl[3] zeigte von einer Anzahl derartiger Körper, dafs sie Radiumemanation zu „okkludieren“ vermögen; am stärksten zeigte diese Erscheinung die Holzkohle, die ja auch sonst Gasen gegenüber eine grofse Absorptionsfähigkeit hat.

Die Adsorptionsfähigkeit aller dieser Stoffe ist aber keine so ausgesprochene, wie bei der hier untersuchten Kieselsäure.

Diese Adsorption der Radiumemanation durch Kolloide hat nun in mannigfacher Hinsicht Interesse.

1. Auch von den im Organismus vorhandenen Kolloiden dürfen wir aus Analogiegründen annehmen, dafs sie Radiumemanation aufzuspeichern vermögen, ein Umstand, der aus den weiter oben[4] dargelegten Gründen von Bedeutung ist.

2. Für die Messungen von Radiumemanation ist die Adsorption ebenfalls in Betracht zu ziehen. An den zumeist verwendeten metallischen Ionisierungskammern werden sich kolloidale Dichtungs- und Isoliermaterialien (wie Bernstein, Hartgummi, Fette usw.) nicht vermeiden lassen und infolge der Adsorption der zu messenden Emanation seitens dieser Materialien werden zu messende Emanationsmengen etwas zu klein und zu bestimmende Zersetzungszeiten etwas zu rasch ausfallen, ein Umstand, auf den wir schon früher hingewiesen haben.[5]

3. Bei Messungen von kolloidreichen Materialien, wie z. B. ge-

---

[1] Vgl. das auf S. 2 unter Nr. 7 Gesagte.

[2] *Compt. rend.* 9. Febr. 1903.

[3] Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, Bd. 115, Abt. IIa. (1906), 21.

[4] Diese Abhandlung S. 13.

[5] *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 277. Vgl. A. Wellik, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. 117, Abt. IIa. (1908), 19.

wissen Quellensedimenten wird man, wie früher[1] besonders betont wurde aus demselben Grunde durch Messungen der Gesamtstrahlung ungeglühter Substanz Werte erhalten, die je nach dem Zustand der betreffenden Kolloide mit der Temperatur, der Lagerungszeit usw. schwanken und keine Schlüsse auf die wirkliche Aktivität der vorliegenden Substanzen zu ziehen gestatten.

4. Da die von der Kieselsäure adsorbierte Emanation sich stets weiter zersetzt, also kein Sättigungszustand eintritt, kann eine kleine Menge kolloidaler Kieselsäure im Laufe der Zeit aufserordentlich grofse Emanationsmengen adsorbieren. Die langlebigen Zersetzungsprodukte der Radiumemanation, also insbesondere das Radium *D* reichern sich hierbei in der Kieselsäure allmählich an und können nach Verflüchtigung der Kieselsäure als Fluorid in konzentriertem Zustande gewonnen werden.

So kann man das reine, rückstandslos verdampfbare Kieselsäuregel[2] dazu verwenden, um aus gut emanierenden Radiumpräparaten — durch einfaches Stehenlassen in demselben Raume —, Radium *D* in angereichertem Zustande zu gewinnen. Es ist im Hinblick auf das S. 12 Gesagte besonders zu erwähnen, dafs dieses Radium *D* entsprechend seiner Gewinnung primär frei von Blei ist.

5. J. Elster und H. Geitel[3] und v. d. Borne[4] haben zuerst die Ansicht ausgesprochen, dafs verwitterte Gesteine radioaktiver sind als frische und haben vermutungsweise die Erklärung dafür gegeben, dafs diese Erscheinung daher rühre, dafs die verwitterten Gesteine Emanation zurückhalten.

Wir können nach den soeben mitgeteilten Versuchen jetzt diese Anschauung dahin erweitern, dafs es speziell die kolloidale Kieselsäure ist, welche die Radiumemanation adsorbiert; denn die kolloidale Kieselsäure ist eines der Hauptprodukte der Verwitterung von Silikatgesteinen.

So wird z. B. der Kalifeldspat unter der Einwirkung von Wasser und Kohlensäure entweder in Muscovit umgewandelt im Sinne der schematischen Gleichung:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 251. Siehe die Sedimente von Dürkheim und Kreuznach.

[2] E. Ebler und M. Fellner, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44** (1911), 1915.

[3] *Physik. Zeitschr.* **5** (1904), 11.

[4] Untersuchungen über die Abhängigkeit der Radioaktivität der Bodenluft von geologischen Faktoren. Breslau 1905. Vgl. auch A. Gockel, Jahrb. der Radioaktivität und Elektrotechnik **7** (1910), 505.

$$3\,KAlSi_3O_8 + H_2O + CO_2 = KH_2Al_3(SiO_4)_3 + K_2CO_3 + 6\,SiO_2,$$

oder in Kaolin im Sinne der schematischen Gleichung:

$$6\,KAlSi_3O_8 + 6\,H_2O + 3\,CO_2 = 3\,H_4Al_2Si_2O_9 + 3\,K_2CO_3 + 12\,SiO_2,$$

und in beiden Fällen wird die gleiche Menge Kieselsäure frei, die natürlich als Produkt dieser Hydrolyse zunächst im kolloidalen Zustand auftritt.

Auch die Kalkfeldspate verwittern stets unter Abscheidung von Kieselsäure unter gleichzeitiger Bildung von Glimmern, Kaolin, Zoisit, Pistazit und ähnlichen Mineralien, etwa im Sinne folgender schematischer Gleichungen:

$$CaAl_2Si_2O_8 + KAlSi_3O_8 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2KAl_3Si_3O_{12} + 2\,SiO_2$$

$$4\,CaAl_2Si_2O_8 + KAlSi_3O_8 + 2\,H_2O = 2\,HCa_2Al_3Si_3O_{13} + H_2KAl_3Si_3O_{12} + 2\,SiO_2.$$

Auch die Verwitterung der Glimmer, z. B. des in granitischen Gesteinen sehr verbreiteten eisenreichen Biotits (Lepidomelan) führt zu Kieselsäure unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlorit, bzw. Pistazit:

$$2\,\begin{matrix}H_2KAl^{III.}Fe_2Si_3O_{12}\\ Fe_2SiO_4\end{matrix} + 2\,H_2O + 4\,CO_2 = \begin{matrix}H_4Fe_3Si_2O_9\\ H_4Fe_2Al_2SiO_9\end{matrix} + 3\,FeCO_3 + K_2CO_3 + O_2 + 5\,SiO_2$$

und ähnlich gehen die Diopside und Hornblenden bei der atmosphärischen Verwitterung in Gemenge von Serpentin und Chlorit mit Karbonaten unter Abscheidung von Kieselsäure über:

$$3\,CaMgSi_2O_6 + 2\,H_2O + 3\,CO_2 = H_4Mg_3Si_2O_9 + 3\,CaCO_3 + 4\,SiO_2,$$

$$2\,MgAl_2SiO_6 + 5\,H_2O + H_4Mg_2Al_2SiO_9 + 2\,Al(OH)_3 + SiO_2.$$

Gewifs werden auch andere bei der Verwitterung entstehende Substanzen wie z. B. das kolloidale Aluminiumhydroxyd[1] adsorbierend wirken können, aber die Kieselsäure ist immerhin das allgemeinste kolloidale Verwitterungsprodukt.

Wenn man sich vom Wesen der Adsorption eine bestimmte chemische Vorstellung macht, z. B. dafs die Adsorption der erste Schritt einer chemischen Verbindung sei[2] (bei der Adsorption von Metallsalzen durch Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd, Mangandioxyd und ähnlichen eine Art Salzbildung), so kommt man dazu, dafs

[1] W. Meigen, *Geolog. Rundschau* 2 (1911), 197.

[2] Eventl. einer solchen, die ihre Bestandteile nicht im stöchiometrischen Verhältnis enthält, was ja nicht unbedingt sein mufs.

alle die in der anorganischen Natur vorhandenen Stoffe mit reaktionsfähigen OH-Gruppen vom Typus des Aluminiumhydroxyds und der Kieselsäure, z. B. der Kaolin und alle tonigen Substanzen in ähnlicher Weise absorbierend wirken können, wie die Kieselsäure selbst.

Es ist noch nicht untersucht worden, ob die von J. Elster und H. Geitel[1] beobachtete und auf Adsorption von Emanation zurückgeführte gröfsere Radioaktivität der verwitterten Gesteine auf einem höheren Gehalte an Radium selbst beruht.

Nach den oben[2] mitgeteilten Adsorptionsversuchen von Radiumsalzen selbst durch Kieselsäure ist dies sehr wahrscheinlich, und wäre ein direktes Analogon zu der Tatsache,[3] dafs das von Kieselsäure sehr leicht adsorbierbare Kalium sich in verwitternden Graniten in dem Mafse anreichert als der Verwitterungsvorgang fortschreitet, während die Salze des Natriums sich gerade umgekehrt verhalten.

Bei dem kieselsäurereichen Sedimente der Dürkheimer Quellen wurde in bezug auf Radium, Kalium und Natrium genau dasselbe beobachtet.[4]

IV. Radiumemanation und Kieselsäuresol.

Da nach den soeben beschriebenen Versuchen einerseits Kieselsäuregel ein erhebliches Adsorptionsvermögen für Radiumemanation besitzt und andererseits Kieselsäuresole beim Übergang in Gele alle Stadien der Viskosität kontinuierlich durchlaufen, so war es naheliegend zu untersuchen ob nicht Radiumemanation in wässerigen Lösungen kolloidaler Kieselsäure löslicher ist, als in reinem Wasser, bzw. Salzlösungen. Diese Frage ist deshalb auch von etwas allgemeinerem Interesse, weil es bei der grofsen Verbreitung kolloidaler Kieselsäure in der Natur aus den oben[5] angeführten Gründen wohl wenige natürliche Lösungen von Radiumemanation gibt, die nicht auch Kieselsäure enthalten und weil dann insbesondere bei kieselsäurehaltigen Mineralwässern die Verteilung der Emanation auf Quellwasser und Quellgas vom Kieselsäuregehalt wesentlich beeinflufst würde und weil man in dem Falle, dafs die gleichzeitige Gegenwart von Kieselsäurehydrosol die Löslichkeit der Emanation erhöhte, ein bequemes Mittel hätte, konzentriertere Emanations-

[1] *Physik. Zeitschrift* **5** (1904), 11.
[2] S. 3 u. f.
[3] M. Dittrich, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 151.
[4] E. Ebler und M. Fellner, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 265 u. 277.
[5] Seite 18.

lösungen als zurzeit für medizinische Zwecke hergestellt werden können, zu bereiten. Von medizinisch ganz besonderem Interesse ist die event. erhöhte Löslichkeit des Nitons in den kolloidalen Körperflüssigkeiten, besonders im Blute. Versuche über diese Frage sind im Gange.

Zur Bestimmung der Löslichkeit diente folgendes Verfahren:

Man schüttelt eine beliebige in einem bestimmten Volumen Luft verteilte Menge Radiumemanation mit demselben Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit bei bestimmter Temperatur. Nach Einstellung des Lösungsgleichgewichtes trennt man, unter Vermeidung von Flüssigkeits- und Gasverlusten die beiden Phasen und bestimmt in dem Luftraum oder einem Teile desselben den Emanationsgehalt auf elektrometrischem Wege. Der gemessene Emanationsgehalt sei $= E_1$, dann ist $E_1 \cdot l$ die in der Flüssigkeit gelöste Emanationsmenge, wenn l die Löslichkeit der Emanation bedeutet. Nun schüttelt man die vorher abgetrennte Flüssigkeit abermals mit derselben Menge neuer emanationsfreier Luft, bis Gleichgewicht eingetreten ist und bestimmt nach abermaliger Trennung von Flüssigkeit und Gas im letzteren oder demselben Teile des Gases wie vorher die in ihm enthaltene Emanationsmenge; diese sei $= E_2$. Dann ist

$$E_1 \cdot l = E_2 + E_2 \cdot l$$

und

$$l = \frac{E_2}{E_1 - E_2}.$$

Zur praktischen Ausführung diente die (in Fig. 3) wiedergegebene Vorrichtung:[1]

An einem metallischen Rahmen, der, um den ganzen Apparat in zwei zueinander senkrechten Lagen aufstellen und schütteln zu können, die Füfse *a a* und *b b* trägt, sind vier Glaskugeln *c*, *d*, *e* und *f* in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise angebracht, die von den Marken *g*, bzw. *h* bis zu den Bohrungen der Hähne *i*, bzw. *k* und *l* genau 300 ccm fassen. *k* und *l* sind Greiner-Friedrichsche Hähne und *i* ein Dreiweghahn mit senkrecht aufeinander stehenden Bohrungen. Der ganze Apparat kann in einem Thermostaten geschüttelt werden.

Man füllt zunächst die zu untersuchende Flüssigkeit in die Kugel *d* von der Bohrung des Hahnes *i* bis zur Marke *g*. — Die Kugel *d* wird sodann gegen *e* abgeschlossen, und der Hahn *i* so

[1] Zu beziehen von C. Desaga, Heidelberg.

gestellt, dafs die Kugeln *e* und *f* mit dem Kapillarrohr *m* kommunizieren während Hahn *l* offen ist. Kleine in *e* befindliche Reste der Flüssigkeit saugt man durch *m* ab, event. unter Nachspülen und Trocknen. Nun pumpt man die Kugel *c* luftleer und läfst alsdann

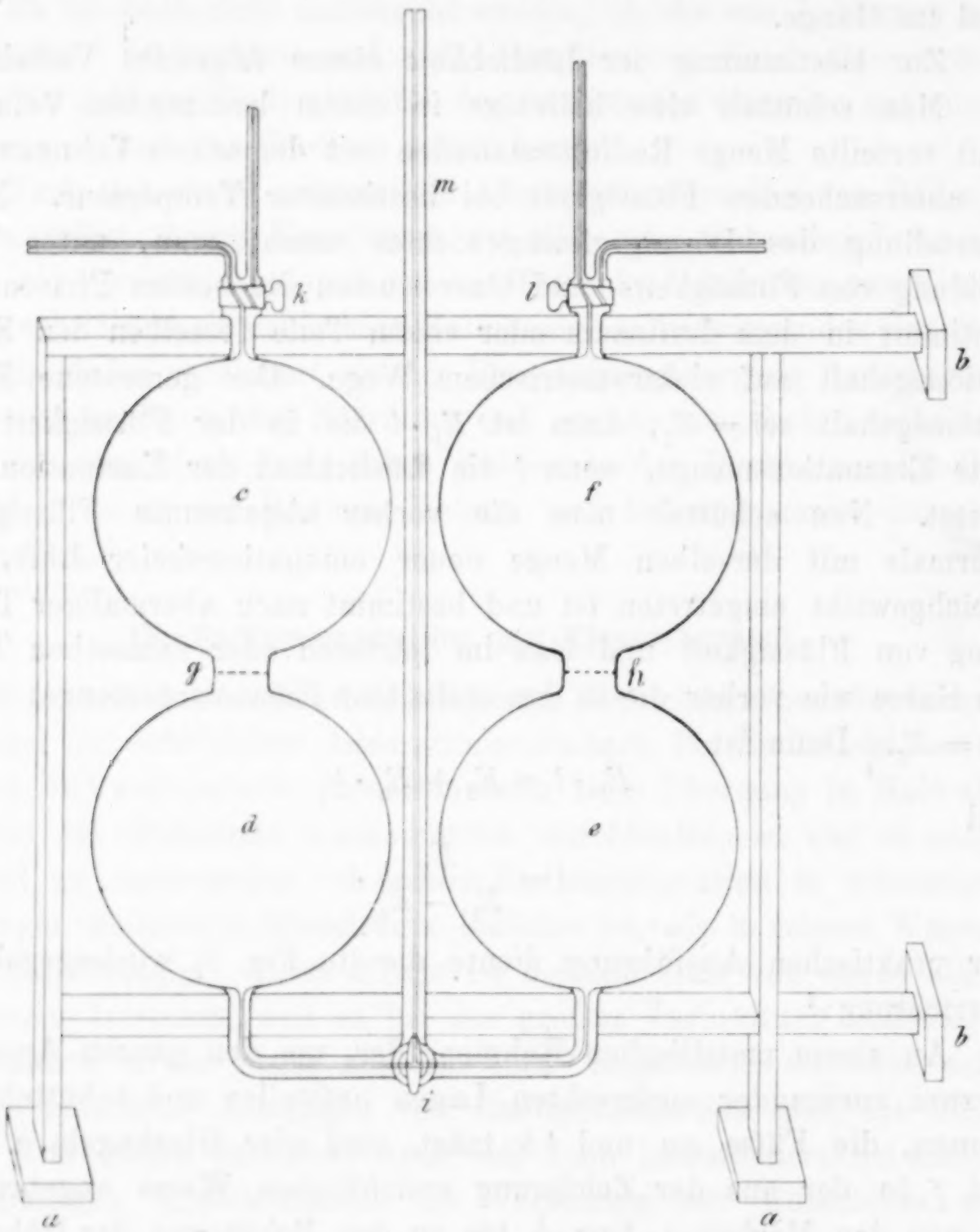


Fig. 3.

durch Hahn *k* emanationshaltige Luft in *c* eintreten und stellt nach dem Einstellen konstanter Temperatur durch nochmaliges Offnen des Hahnes *k* Atmosphärendruck her. Nun dreht man den Apparat um 90° und schüttelt bei konstanter Temperatur. Nach Eintreten des Lösungsgleichgewichtes verbindet man zunächst den einen Hahnansatz von *k* und das Rohr *m* vermittels eines Zirkulationsgebläses mit einer mit zwei Hähnen versehenen gasdichten Ionisie-

rungskammer, stellt Hahn *i* so, dafs *d* mit *e* kommuniziert und läfst so bei geöffnetem Hahn *l* die Flüssigkeit aus *d* in *e* übertreten. Sowie die Flüssigkeit die Marke *h* erreicht hat, schliefst man Hahn *l* und stellt Hahn *i* so, dafs *d* mit *m* kommuniziert und läfst nun durch Betätigung des Zirkulationsgebläses die im Luftraum gebliebene Emanation einige Minuten durch *c*, *d*, *m* und die Ionisierungskammer zirkulieren, und bestimmt nach einiger Zeit den Sättigungsstrom (J_t') zur Ermittelung von E_1.

Die Zeit von Beginn des Zirkulierens bis zur mittleren Zeit dieser Messung wird notiert; sie sei $= t_1$.

Nach Beendigung der Messung wird aus den Gebläseteilen, der Ionisierungskammer, den Kugeln *c* und *d* und der Kapillare *m* die Emanation ausgesaugt, Hahn *l* geschlossen und nach Einstellung des Atmosphärendruckes nun nach Umlegen des Apparates die emanationsfreie Luft in *f* mit der noch emanationshaltigen Flüssigkeit in *e* geschüttelt. Nach Einstellen des Lösungsgleichgewichtes wird wieder *m* und der eine Ansatz des Hahnes *l* vermittels desselben Zirkulationsgebläses mit derselben Ionisierungskammer verbunden, die Flüssigkeit aus *e* in *d* zurücktreten gelassen und die Emanation durch das Gebläse in *f*, *e*, *m*, und der Ionisierungskammer verteilt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit t_2 von Beginn des Zirkulierens an, wird zur Ermittelung von E_2 wieder der Sättigungsstrom gemessen (J_t''), der bei Verwendung desselben Gebläses und derselben Ionisierungskammer, die bei der Bestimmung von E_1 verwendet wurden, demselben Bruchteil der jeweils vorhandenen Emanation proportional ist, wie bei der Bestimmung von E_1.

Die so gemessenen Sättigungsströme (J_t' und J_t'') sind aber noch keine relativen Mafse für E_1 und E_2, weil vom Einführen der Emanation in den Ionisierungsraum (Beginn des Zirkulierens) bis zur Messung eine gewisse Zeit (t_1 bzw. t_2) verstreicht, innerhalb der sich aus der Emanation in der Ionisierungskammer aktive Niederschläge bilden, deren Strahlung sich der Emanationsstrahlung hinzugesellt.

Durch Benutzung eines von E. Rutherford gegebenen Ausdrucks[1] für das Ansteigen der Aktivität der aus Radiumemanation sich bildenden aktiven Beschläge während der ersten 30 Minuten seit Beginn der Aktivierung, läfst sich unter Berücksichtigung der Aktivierungszeiten (t_1 und t_2) die durch die „Emanation allein“

[1] E. Rutherford, Radioactivity, Cambridge 1904, p. 326. — H. W. Schmidt, *Physik. Zeitschr.* **6** (1905), 565. — E. Ebler u. M. Fellner, *Z. anorg. Ch.* **72** (1911), 256.

hervorgebrachte Ionisierung aus der gemessenen Gesamt-Ionisierung berechnen.

Es ist

$$J_t' = J_o \cdot [(1 - e^{-\lambda_1 \cdot t}) + c\,(1 - e^{-\lambda' \cdot t})]$$
$$\lambda_1 = 48 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$$
$$\lambda' = 3.8 \cdot 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$$
$$c = 0.72.$$

J_o bedeutet die zurzeit o (Beginn des Zirkulierens) von der Emanation allein, J_t' die zurzeit t durch die aktiven Beschläge allein hervorgebrachte Ionisierung. J_t setzt sich zusammen aus: $J_t = J_o + J_t'$.

Vor Beginn der Messung von E_2 mufs man sich davon überzeugen, dafs die aktiven Beschläge die von der Emanation der ersten Messung (für die Bestimmung von E_1) stammen vollständig zersetzt sind. Eine Zeit von etwa 4 Stunden nach dem Durchlüften des Ionisierungsraumes wird hierfür stets genügen. An dem auf die Aktivität durch die „Emanation allein“ korrigierten Werte für E_2 ist noch eine kleine Korrektur anzubringen, die dem Umstande Rechnung trägt, dafs sich die Emanation selbst in der Zeit zwischen der Bestimmung von E_1 und E_2 etwas zersetzt hat. Ist die zwischen diesen beiden Messungen vergangene Zeit $= T$ und die am Ende dieser Zeit festgestellte Emanationsmenge $= J_T$, so ermittelt sich die zu Beginn der Zeit T vorhanden gewesene Emanationsmenge das gesuchte E_2) aus der Beziehung:

$$J_T = E_2 \cdot e^{-\lambda \cdot T}$$
$$\text{für } \lambda = 2.085 \cdot 10^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}\ [1]$$

Die für diese Versuche notwendigen Kieselsäurehydrosole stellt man sich durch Hydrolyse von Äthyl- oder Methylsilikat[2] und nachheriges Wegkochen des Alkohols oder noch besser durch Hydrolyse verdünnten Siliciumtetrachloriddampfes[3] und nachherige Dialyse des erhaltenen Produktes dar. Die bei der Dialyse angesäuerter Wasserglaslösungen erhaltenen Kieselsäurehydrosole sind stets noch natriumhaltig und geben keine reinen Kieselsäurehydrosole.

Die Radiumemanation wurde aus einer verdünnten Radiumsalzlösung, die längere Zeit gestanden hatte durch Auskochen in

[1] S. Curie, Le Radium 7 (1910), 37.

[2] E. Grimeaux, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17 (1884), 109.

[3] E. Ebler und M. Fellner, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 44 (1911), 1915.

einem Apparat, wie er zur Bestimmung der Radiumemanation in verdünnten Radiumlösungen gedient hatte, gewonnen.[1]

Die Versuche hatte folgendes Ergebnis:

Tabelle 6.

Temp. in °	Konzentration	t_1 in Min.	J_t' in Volt/Std.	E_1 in Volt/Std.	t_2 in Min.	J_t'' in Volt/Std.	J_T in Volt/Std.	T in Std.	E_2 in Volt/Std.	$l = \frac{E_2}{E_1 - E_2}$
I.		3.75	706.9	519.6						
17.0	0.29 Mole SiO_2 im Liter	7.00	829.4	556.6	8.75	164.5	107.8	5.1	112.0	**0.257**
		10.50	829.4	533.7						
		14.50	924.8	579.4						
			Mittel:	547.3						
II.										
16.8	0.29 Mole SiO_2 im l	6.2	236.5	161.5	15	56.0	35.0	6.13	36.65	**0.298**
		12.6	249.3	157.9						
			Mittel:	159.7						

Zum Vergleich dieser Versuchsergebnisse diene die von R. Hoffmann[2] ermittelte Löslichkeit[3] der Radiumemanation in reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen:

t in °	l
3	0.245
20	0.23
40	0.17
60	0.135
70	0.12
80	0.12

[1] E. Ebler u. M. Fellner, *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 258.

[2] *Physik. Zeitschr.* **6** (1905), 339.

[3] Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dafs sich in der Literatur durchweg die Bezeichnung „Absorptionskoeffizient" findet, obwohl stets wie hier die „Löslichkeit", d. i. das Verhältnis der Konzentrationen in der Flüssigkeitsphase und Gasphase $\left(l = \frac{Cf}{Cg} \right)$ gemeint ist. — Der Absorptionskoeffizient" (α) eines Gases in einer Flüssigkeit wäre das auf 0° und 760 mm Druck reduzierte Gasvolumen, das sich in der Volumeneinheit einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur auflöst. Die Beziehung zwischen „Löslichkeit" (l) und „Absorptionskoeffizient" (α) eines Gases ist danach: $l = \frac{\alpha}{1 + k \cdot t}$, worin k den Ausdehnungskoeffizienten der Gase und t die Temperatur bedeutet.

Der Einfluſs der Kieselsäure ist zwar nicht sehr groſs, aber offenbar wirkt die kolloidgelöste Kieselsäure erhöhend auf die Löslichkeit ein.[1]

Es ist zu bemerken, daſs die Gegenwart gut dissoziierter Salze gerade das Gegenteil bewirkt, während wenig dissoziierte Salze die Löslichkeit der Radiumemanation in geringerem Maſse zu beeinflussen scheinen. Es ist dies aus Messungen ersichtlich, die M. Kofler[2] bei 18° ausgeführt hat.

Salzlösung	Dichte	Löslichkeit	Salzlösung	Dichte	Löslichkeit
KCl	1.175	0.061	NaCl	1.039	0.163
„	1.100	0.114	„	1.021	0.202
„	1.069	0.133	„	1.008	0.239
„	1.028	0.187	$CuSO_4$	1.193	0.075
NH_4Cl	1.078	0.096	„	1.042	0.194
NaCl	1.203	0.042	$HgCl_2$	1.049	0.250
„	1.121	0.077	$Pb(NO_3)_2$	1.283	0.143
„	1.096	0.096	„	1.237	0.166
			$AgNO_3$	1.190	0.192
			$KMnO_4$	1.038	0.194

In den natürlichen emanationshaltigen Quellwässern mögen sich beide Wirkungen, die Löslichkeit erhöhende der kolloiden Kieselsäure (und vermutlich auch anderer Kolloide) und die Löslichkeit erniedrigende der dissoziierten Salze das Gleichgewicht halten.

Es ist in diesem Zusammenhange zu bemerken, daſs H. Mache[3] die Löslichkeit der Gasteiner Radiumemanation (Grabenbäckerquelle) für Gasteiner Thermalwasser (Grabenbäckerquelle), das verhältnismäſsig wenig Salze aber erhebliche Mengen Kieselsäure enthält,[4] bei Zimmertemperatur zu 0.32 und bei 36.3° zu 0.27 und H. Rausch von Traubenberg[5] die Löslichkeit der Radiumemanation in Freiburger (Breisgau) Leitungswasser bei Zimmertemperatur im Mittel zu 0.34, also wesentlich höher als für reines Wasser oder eine Salzlösung ermittelten.

---

[1] Weitere Versuche mit konzentrierten Kieselsäurehydrosolen, die diese Frage sicherer entscheiden sollen, sind in Vorbereitung.

[2] *Physik. Zeitschr.* **9** (1908), 7.

[3] *Monatsh. f. Chem.* **26** (1905), 362.

[4] Hauptbestandteile: Na_2SO_4 . . 1.859, NaCl . . . 0.416, $CaH_2(CO_3)_2$. 0.804, SiO_2 . . . 0.410 } in 10 Litern Wasser.

[5] *Physik. Zeitschr.* **5** (1904), 133.

V. Uran, Uran X und Kieselsäuregel.

Die „fraktionierte Adsorption" vermittels kolloidaler Kieselsäure ist ein ausgezeichnetes Mittel um einerseits Uran-Uran X-Gemenge fast völlig vom Uran X zu befreien und andererseits hochaktive Präparate von Uran X zu gewinnen.

Die Versuche wurden in derselben Weise wie beim Radium und Radioblei mit Kieselsäure ausgeführt, nur wurde die Kieselsäure nach der Adsorption noch etwas ausgewaschen, bis die ablaufenden Waschwässer keine Uranreaktion mehr zeigten, weil das Uran selbst ebenfalls von der Kieselsäure etwas adsorbiert wird. Es wurde reinstes Urannitrat verwendet und zur Beurteilung der Verteilung des Uran und Uran X jeweils das Verhältnis der β- + γ-Strahlung zur Gesamtstrahlung ermittelt. Die Messungen wurden in einer auf das Wulfsche Quarzfadenelektrometer aufgesetzten Ionisierungskammer ausgeführt. Die Präparate befanden sich darin in einer Bleischachtel, auf die durch einen übergreifenden Bleiring Aluminiumblätter verschiedener Dicke festgeklemmt werden konnten.

Die $(\beta+\gamma)$-Strahlung wurde nach Zwischenlegung mehrerer Aluminiumblätter jeweils bei verschieden dicken absorbierenden Aluminiumschichten gemessen, und ihr wahrer Wert für die Schichtdicke des Aluminiums $= 0$ aus diesen Messungen logarithmisch auf die Schichtdicke 0 extrapoliert.

Die von der Kieselsäure befreiten, ihrem Gewichte nach sehr geringfügigen Ur X-Präparate wurden in denselben flachen Platinschälchen, in denen die Vertreibung der Kieselsäure durch Flufssäure und Salpetersäure stattgefunden hatte, in die Bleischachteln eingestellt. Die nach der Trennung der Kieselsäure von der wässerigen Lösung vorzunehmenden Operationen wurden möglichst beschleunigt, um event. Fehler infolge der Wiederbildung bzw. Zersetzung von Ur X zu vermeiden.

Tabelle 7.

5 g Urannitrat in 10 g Wasser gelöst, mit 4 g Kieselsäurehydrat bei 15° 117 Stunden lang geschüttelt.

Verhältnis der $(\beta + \gamma)$-Strahlung zur Gesamtstrahlung in Prozenten $(\beta + \gamma)$-Strahlung				Gewicht des nach d. Vertreibung d. Kiesels. mit HF u. HNO_3 bleib. Rückstand von Uran X
in der zurückbleibend. Kieselsäure	in d. Rückstand nach Verflüchtigung d. Kiesels.	in dem eingedampften Filtrat	in d. Filtrat nach nochmaliger Behandlung mit Kieselsäure	
62.5	17.7	3.4	0.1	0.0006 g

Die Tabelle 7 zeigt, dafs man schon durch zweimalige Behandlung mit kolloidalem Kieselsäurehydrat eine fast völlige Abtrennung des Ur X bewirken kann.

Bemerkenswert ist der viel kleiner werdende Prozentsatz an $(\beta+\gamma)$-Strahlung im adsorbierten Teile, wenn man in diesem die Kieselsäure vertrieben hat. Dieses Verhalten rührt daher, dafs das Uran X aufser den durchdringenden β- u. γ-Strahlen eine aufserordentlich weiche (weicher als alle bekannten α-Strahlungen, Extinktionsdicke für Aluminium $\Delta = 6.7 \times 10^{-4}$ cm)[1] Strahlung aussendet, die nach den Untersuchungen von M. Levin[2] aber offenbar keine α-Strahlung ist.

Diese aufserordentlich leicht absorbierbare Strahlung kommt in dem von der Kieselsäure befreiten Uran X-Präparate zur vollen Geltung, während sie in dem mit Kieselsäure vermengten Uran X auch in dünner Schicht zum gröfsten Teile von der beigemengten Kieselsäure absorbiert wird.

Sowohl die Gesamtstrahlung, als auch die $(\beta+\gamma)$-Strahlung der Uran X-Präparate verschwindet nach dem für Ur X charakteristischen Zeitgesetze ($\lambda = 3.7 \times 10^{-7} \times \text{sec}^{-1}$ und H.C. = 21.5 Tage).

Die bisher beschriebenen Methoden für Uran X-Uran-Trennungen,[3] die eine Uransalzlösung mehr oder weniger vollständig von Uran X zu befreien gestatten,[4] beruhen mit Ausnahme der Verfahren von Crookes, K. A. Hofmann, E. Strauss und von R. Godlewski in letzter Linie wohl alle auf einer selektiven Adsorption des Uran X. Es gilt dies insbesondere von den Methoden von Moore u. Schlundt,[5]

---

[1] V. F. Hess, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissenschaft in Wien. Bd. 116, Abt. II a, (1907), 109.

[2] *Physik. Zeitschr.* **8** (1907), 129. 585.

[3] W. Crookes, *Proc. Roy. Soc. London* **66** (1900), 409. — H. Becquerel, *Compt. rend.* **131** (1900), 137; **133** (1901), 977. — F. Giesel, Radioaktive Stoffe (1902), 8: *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1665. — H. Becquerel, *Compt. rend.* **141** (1905), 87. — Sack, *Chemiker-Ztg.* **24** (1900), 650. — M. Levin *Physik. Zeitschr.* **7** (1906), 695. — R. Godlewski, *Phil. Mag.* **10** (1905), 45; Krakau Akad. Anz. 1905, S. 289. — H. Schlundt und R. B. Moore, *Phil. Mag.* [2] **12** (1906), 393. — J. A. Crowther, *Phil. Mag.* **12** (1907), 379. — K. A. Hofmann und E. Strauss, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 3130. — B. V. Lengyel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1239. — H. W. Schmidt, *Physik. Zeitschr.* **10** (1909), 6. — B. Szilard, *Compt. rend.* **148** (1909), 113.

[4] Besondere Untersuchungen über den quantitativen Effekt solcher Trennungen stellte V. F. Hess an: Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaft. in Wien, Bd. 116, Abt. II a, (1907), 109.

[5] l. c.

bei denen das Uran X durch frisch gefälltes Ferrihydroxyd adsorbiert wird. Da man aber aus dem Ferrihydroxyd-Uran X-Gemisch das Eisen nicht entfernen kann ohne auch das Uran X fortzunehmen, gestattet diese Methode zwar eine Abscheidung, aber keine weitgehende Anreicherung von Uran X.

Am ähnlichsten dem hier beschriebenen Verfahren und wie dieses eine weitgehende Anreicherung des Uran X erzielend sind die von H. Becquerel[1] und von M. Levin[2] angegebenen Methoden, die auf der Adsorption des Uran X durch Tierkohle oder Rufs und nachherige Verbrennung des Kohlenstoffes beruhen.

Die Aufnahme des Uran X durch Kohle ist von A. Ritzel[3] eingehend untersucht worden. Dabei wurde festgestellt, dafs diese Aufnahme teils durch „Adsorption“ und teils durch „Absorption“ stattfindet und dafs sowohl die Lage des sich zuletzt einstellenden Gleichgewichtes, als auch dessen Einstellungsgeschwindigkeit aufserordentlich abhängig von den Beimengungen und insbesondere von den radioaktiven Beimengungen des Uran X ist.

B. Szilard[4] fafst diese Adsorptionserscheinungen radioaktiver Elemente als Ionenreaktionen auf, bei denen das eine Ion von den elektrisch geladenen „Körnern“ der adsorbierenden Substanz und das andere Ion von dem elektrolystischen Ion des adsorbiert werdenden radioaktiven Salzes gebildet wird.

Wir glauben, dafs viele „Fällungsreaktionen“ radioaktiver Elemente gar keine Fällungen im Sinne des Überschreitens des Löslichkeitsproduktes sind, sondern auf Adsorptionserscheinungen beruhen. Dies gilt wohl besonders für die „Fällung“ mancher radioaktiven Elemente durch Thiosulfat in saurer Lösung, wo der kolloidale Schwefel das adsorbierende Agens ist. Doch bedarf die Entscheidung der Frage, ob in den einzelnen Fällen „Adsorption“, „Absorption“ oder „Fällung“ statthatt noch besonderer Versuche. F. Giesel[5] ist der Ansicht, dafs speziell die Abscheidung des Radioaktiniums und Thoriums durch Thiosulfat nicht eine mechanische Wirkung des Schwefels, sondern eine Fällung durch gleichzeitig entstehende Schwefelsäure ist.

---

[1] *Compt. rend.* **141** (1905 II), 85. [2] l. c.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **67** (1909), 724.

[4] Le Radium **7** (1911), 366.

[5] F. Giesel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 3012. — Marckwald, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2264. — O. Hahn, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1605.

Es ist zu allen hier beschriebenen Adsorptionen vermittels kolloidalem Kieselsäurehydrat zu erwähnen, dafs die adsorbierende Wirkung der Kieselsäure (d. h. die relativen Mengen adsorbierter und in Lösung bleibender Substanz, von welchem Verhältnis naturgemäfs bei den „fraktionierten Adsorptionen“ die Anzahl auszuführender „Adsorptionsfraktionen“ abhängig ist) von dem jeweiligen Zustand des Kieselsäuregels abhängig ist.

Es ist nicht nur die absolute Reinheit (vollständige Verdampfbarkeit mit Flufssäure) und eine bestimmte analytische Zusammensetzung, wodurch die adsorbierende Wirkung der Kieselsäure-Gele bedingt wird, sondern es sprechen auch die Oberflächeneigenschaften (spezifische Oberfläche), Eintrocknungsgeschwindigkeit und Eintrocknungstemperatur und andere Umstände mit, so dafs es uns zurzeit nicht möglich ist zur Erzeugung eines in bezug auf seine adsorbierende Wirkung genau definierten Kieselsäurehydrates eine bestimmte Vorschrift zu geben.

Bei der von uns[1] kürzlich beschriebenen Methode zur Darstellung kolloidaler Kieselsäure durch Hydrolyse verdünnten Siliciumtetrachloriddampfes und nachherige Dialyse des hydrolysierten Produktes ist wenigstens das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Gele, das Kieselsäurehydrosol vollkommen rein und definiert.

Wir betrachten die hier beschriebenen Versuche bei der Vielseitigkeit des Gebietes als vorläufige. Es soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben diese Adsorptionserscheinungen auch bei anderen radioaktiven Substanzen und mit anderen Adsorbentien und in bezug auf die Adsorptionsgeschwindigkeiten und -gleichgewichte und deren Beeinflussung durch andere Umstände (wie Konzentration, Temperatur und Beimengungen) eingehender zu untersuchen.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44** (1911), 1915.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1911.

Bestimmte Verbindungen mit veränderlicher Zusammensetzung der festen Phase.

Leitfähigkeit und Härte der Magnesium-Cadmiumlegierungen.

Von

G. G. Urasow.[1]

Mit 8 Figuren im Text und 1 Tafel.

Das Interesse für das Studium verschiedener physikalischen Eigenschaften der Metalllegierungen wird immer gröfser, besonders nachdem man eingesehen hat, dafs solche erprobten Methoden, wie die der thermischen Analyse und der Mikrostruktur nicht immer eindeutige Aufschlüsse über die chemische Natur der Legierungen geben.

Für solche Zwecke erweist sich zur Zeit als am geeignetsten die Untersuchung gewisser physikalisch-mechanischer Eigenschaften (Fliefsdruck und Härte) der Legierungen und deren Leitfähigkeit. Diese Untersuchungen stehen auf einem sichereren Boden und haben dank der Arbeiten von N. S. Kurnakow, S. F. Żemczużny,[2] Guertler,[3] N. J. Stepanow[4] die Bedeutung selbständiger metallographischer Methoden erlangt.

Die letztere Methode liefert wertvolle Hinweise bei der Untersuchung solcher Legierungen, die durch das Vorliegen bestimmter chemischer Verbindungen, die mit ihren Komponenten ein mehr oder weniger ausgedehntes Gebiet fester Lösungen bilden, charakterisiert

---

[1] Aus den *Ber. d. Polytechn. Institut St. Petersb.* **14** (1910), 675 ins Deutsche übertragen von I. Pinsker-Berlin.

[2] N. Kurnakow und S. Żemczużny, *Journ. russ. chem. Ges.* **38** (1906), 1076; **39** (1907), 211; *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* **6** (1906), 569; *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 149; *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* **9** (1908), 394; **11** (1909), 383; *Journ. russ. chem. Ges.* **40** (1908), 1067; **41** (1909), 1182; *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 2; **64** (1909), 149.

[3] Guertler, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 397; **54** (1907), 58; *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 441.

[4] N. Stepanow, Memoiren des Berginstituts Kaiserin Katharine II, **1** (1908), 262; *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 209; *Journ. russ. chem. Ges.* **41** 1909), 1383.

sind. Die Bestimmung der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nach der Schmelzmethode ist sehr häufig infolge der Undeutlichkeit der hierbei erhaltenen Resultate mit Schwierigkeiten verbunden. Es war daher wünschenswert, die oben erwähnten Methoden bei der Untersuchung des einfachsten Diagramms dieser Art, — d. h. im Falle, dafs in der ununterbrochenen Reihe der festen Lösungen sich nur eine einzige chemische Verbindung bildet —,

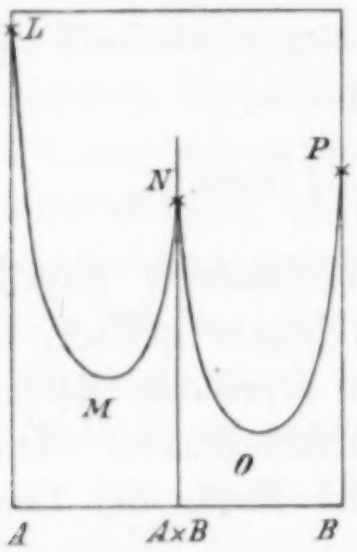


Fig. 1.

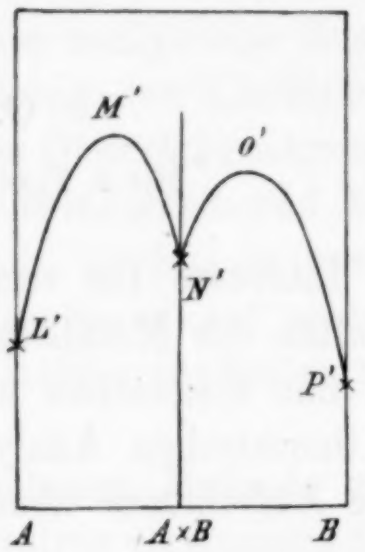


Fig. 2.

anzuwenden. Mit Hilfe der von den oben angeführten Autoren abgeleiteten Gesetze kann man die Art der Diagramme der Leitfähigkeit und der Härte für den betreffenden Fall voraussagen. Diese Gesetze sind folgende:

1. Beim Auflösen eines Metalles in einem anderen tritt eine Leitfähigkeitserniedrigung und Härteerhöhung ein.

2. Bei einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen lassen sich die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit durch eine kontinuierliche Kurve mit einem Minimum, die Änderungen der Härte durch eine solche mit einem Maximum ausdrücken.

Hiernach wird das Leitfähigkeitsdiagramm für den Fall, dafs die gebildete bestimmte Verbindung A_xB feste Lösungen in allen Mengenverhältnissen mit ihren Komponenten A und B bildet, die Gestalt der Fig. 1 haben. Die Ordinaten AL, BP und A_xBN sind den numerischen Werten der Leitfähigkeit beider Komponenten und der bestimmten chemischen Verbindung proportional. Das Härtediagramm wird die in Fig. 2 angegebene Form haben.

Die Struktur beider Diagramme wird vollständig klar, wenn man die Verbindung A_xB als eine selbständige Komponente betrachtet. Denn dann wird jedes der angeführten Diagramme durch

die dieser Verbindung korrespondierenden Ordinate in zwei einfachere zerlegt, die dem Fall entsprechen, dafs beide Komponenten eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen miteinander bildet. Für diesen Fall läfst sich, wie bereits erwähnt, die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch eine kontinuierliche Kurve mit einem Minimum und die Änderung der Härte durch eine analoge mit einem Maximum darstellen. Verbindet man je zwei einfache Diagramme der Härte und der Leitfähigkeit zu einem, so erhält man die in Fig. 1 und 2 angegebenen Diagramme. Aus diesen geht hervor, dafs das Auftreten einer chemischen Verbindung in einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen durch ein deutlich ausgesprochenes Maximum auf der Leitfähigkeitskurve und durch ein Minimum auf der Härtekurve gekennzeichnet wird.

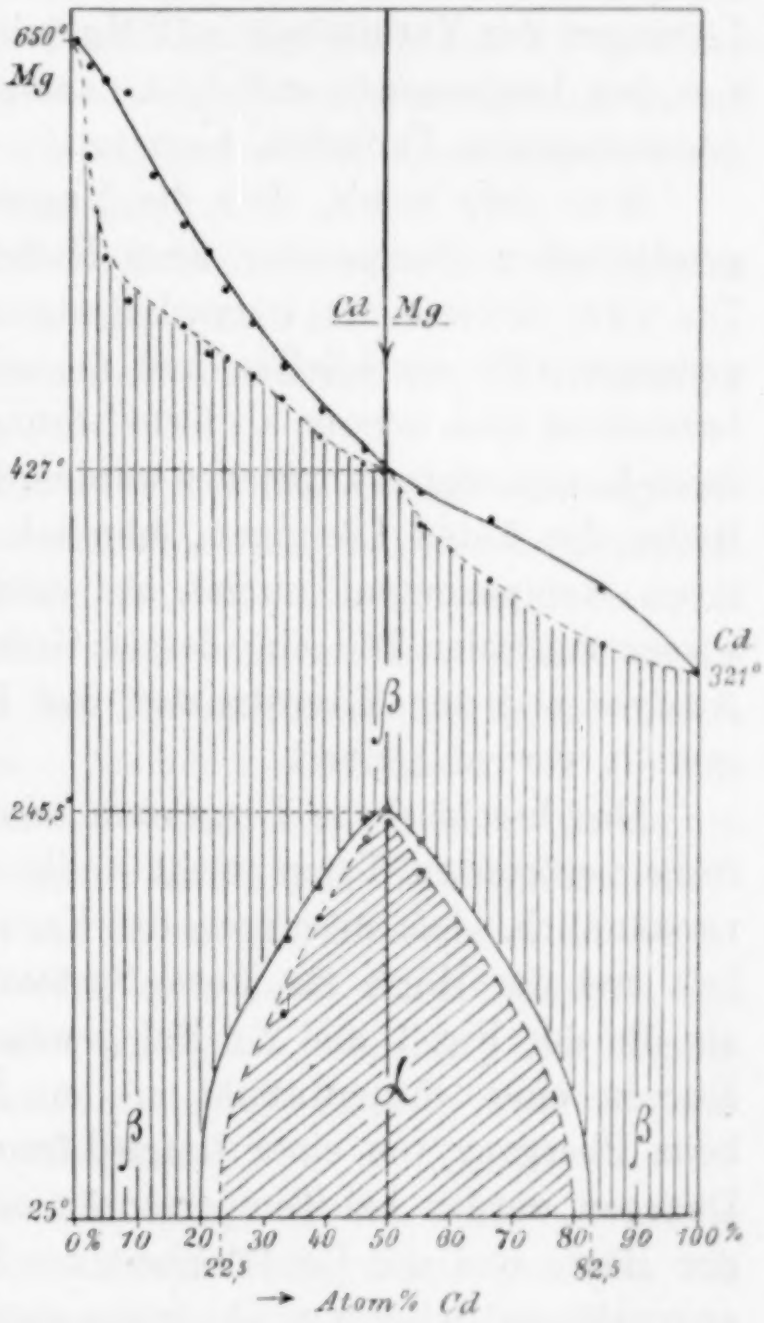


Fig. 3.

Zu den einfachsten Diagrammen der Metallschmelzen dieses Typus gehört das von G. GRUBE[1] eingehend studierte Diagramm der Magnesium - Cadmiumlegierungen. Dasselbe ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Aus diesem Diagramme ist zu ersehen, dafs Cadmium mit Magnesium eine bestimmte chemische Verbindung CdMg bildet, die in zwei Modifikationen vorkommt. Der Übergang der einen Modifikation in die andere vollzieht sich bei 245.5°. Die oberhalb des Umwandlungspunktes existierende Modifikation β-MgCd bildet mit ihren Komponenten feste Lösungen in allen Verhältnissen. Die zweite Modifikation α-CdMg besitzt diese Fähigkeit nur in einem gewissen Intervalle.

[1] G. GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **49** (1905), 72.

Auf Grund der thermischen Analyse kann man annehmen, dafs dieses Intervall nicht besonders grofs ist, denn bei den Schmelzen mit 28.7 und 66.10 Atomprozenten Cadmium waren keine Haltepunkte, die einer polymorphen Umwandlung entsprechen würden, wahrzunehmen. Jedoch hat GRUBE auf Grund der Mikrostruktur dieses Intervall etwas erweitert, und zwar ist das Gebiet der festen Lösungen der Verbindung α-CdMg mit ihren Komponenten einerseits von den Legierungen mit 5.14, andererseits von denen mit 80.45 Atomprozenten Cadmium begrenzt.

Man sieht somit, dafs die Magnesium-Cadmiumlegierungen bei gewöhnlicher Temperatur zwei Reihen fester Lösungen aufweisen. Die zwei Gebiete der festen Lösungen, die unmittelbar an die Komponenten sich anschliefsen und die auf dem Diagramm Fig. 3 mit β bezeichnet sind, müssen als feste Lösungen der Verbindung β-CdMg mit ihren Komponenten angesehen werden. Das Existenzgebiet der zweiten Reihe der festen Lösungen, nämlich der Verbindung α-CdMg mit ihren Komponenten, nimmt auf dem Schmelzdiagramm einen gewissen zentralen Teil ein, dessen Grenzen mit Hilfe der thermischen Analyse und der Mikrostruktur der Legierungen nicht genau festgestellt werden können.

Das beschriebene Diagramm stimmt, wie man sieht, mit dem früher erörterten Typus nicht vollkommen überein. Es ist selbstverständlich, dafs hierdurch die Kurven der elektrischen Leitfähigkeit und der Härte für dieses System etwas anders aussehen werden als die der Fig. 1 und 2. Bei gewöhnlicher Temperatur müssen die Kurven eine Diskontinuität in den Änderungen der Eigenschaften beim Übergang von einer festen Lösung zu einer anderen aufweisen. Dagegen werden bei Temperaturen oberhalb 245.5° die Änderungen der Härte und der Leitfähigkeit der Legierungen dem in Fig. 1 u. 2 angegebenen Schema vollkommen entsprechen.

Leitfähigkeit der Legierungen.

Die Leitfähigkeit der Legierungen wurde im Intervalle von 25 bis 300° untersucht. Da bei der Messung der Leitfähigkeit von Legierungen ein geeignetes Glühen der Proben von wesentlicher Bedeutung ist, so halte ich es für angebracht, den Glühprozefs kurz zu beschreiben. Die Stäbchen wurden in einem elektrischen Ofen geglüht, der in folgender Weise hergestellt war. Ein am einen Ende zugeschmolzenes Rohr (von 20 mm innerem Durchmesser und 200 mm Länge) aus schwerschmelzbarem Glase, wurde von aufsen mit dünnem

Asbestpapier, auf welchem ein Konstantandraht von 1 mm Durchmesser aufgewickelt war, umhüllt und darauf nochmals mit dickem Asbestpapier umwickelt. In dieses so präparierte Rohr wurden die Stäbchen hineingebracht und mit Vaselin übergossen, sodann das Rohr mit einem Stopfen geschlossen und auf 280° erhitzt. Nach einiger Zeit wurden die Stäbchen langsam auf 110° abgekühlt, was etwa 5—6 Stunden dauerte. Nachdem die Stäbchen 12 Stunden dieser Temperatur (110°) ausgesetzt waren, wurden sie langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt, sodann aus dem Rohre herausgenommen und auf ihre Leitfähigkeit gemessen.

Die Temperatur beim Glühen wurde mittels eines im Stopfen eingesetzten Quecksilberthermometers gemessen.

Unterhalb 150° wurde nach dem Verfahren von N. Stepanow und N. Puschin[1] gearbeitet.

Oberhalb 150° mufsten wir zu folgendem Verfahren übergehen. Die Benutzung eines Vaselinthermostates war bei diesen Temperaturen wegen des starken Verdampfens des Öls ausgeschlossen; es mufste daher ein Lufthermostat angewandt werden. Um aber die Stäbchen nicht ungeschützt in den Thermostaten zu bringen, mufste man folgendermafsen verfahren. Nachdem die Stäbchen in die entsprechenden Kontakte eingeklemmt waren, wurden sie in ein kleines Kupferbad gebracht, welches mit Paraffin gefüllt, möglichst dicht mit Asbest bedeckt, dann erst ins Thermostat hineingebracht wurde. Unter solchen Bedingungen liefsen sich keine Paraffindämpfe von aufsen beobachten, und was am wichtigsten ist, nach Beendigung des Versuches waren die Stäbchen stets mit Paraffin bedeckt, was sie vollkommen vor Oxydation schützte.

Ein zweiter Punkt, der berücksichtigt werden mufste, war die Einrichtung der Kontakte. Die Versuchsbedingungen machten die Anwendung von Kontakten notwendig, in die man das Stäbchen einklemmen konnte, ohne es während der ganzen Dauer der Messung aus dem Thermostat zu entfernen. Die Konstruktion dieses Kontaktes ist in Fig. 4 abgebildet.

Im unteren Teile des Kontaktes befindet sich eine Aushöhlung, in der eine kleine Glasplatte *b* lagert. An derselben war das zu untersuchende Stäbchen mittels einer Schlinge aus feinem Kupferdraht *c d,* welche mit dem Kontakt verbunden war, aufgehängt. Beim

[1] N. Stepanow, Memoiren des Berg-Instituts **1** (1908), 263; *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 209. — N. Puschin und N. Maximenko, *Ber. d. St. Petersb. Polyt. Inst.* **10** (1909), 407.

Anziehen der Schraube *a* auf die Glasplatte *b* trat letztere aus der Aushöhlung heraus und drückte das Stäbchen dicht an den Kupferdraht. Da der obere Teil des Kontaktes aus dem Thermostat hervorragte, so konnte man die Schraube während des Versuches anziehen.

Die Messungen der Leitfähigkeit erfolgten bis 100° in Intervallen von 25°, oberhalb 100° in solchen von 50°, bei manchen Legierungen wurden die Messungen oberhalb 100° auch in kleineren Intervallen ausgeführt.

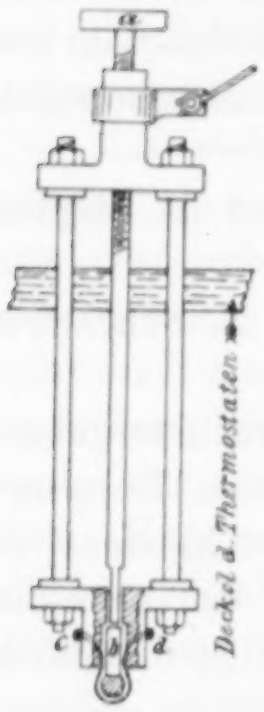


Fig. 4.

Die Herstellung der Legierungen geschah in Graphittiegeln unter einer Schicht geschmolzener KCl + LiCl. Die hergestellten Stäbchen wurden nicht analysiert, da hierbei fast gar kein Verlust eintrat.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen diente Magnesium von der Aluminium-Magnesium-Fabrik (Hemelingen) und Cadmium von Kahlbaum.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Zahlen der spezifischen Leitfähigkeit von Magnesium, Cadmium und den Legierungen mit 45, 50 und 70 Atomprozenten Cd bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, beträgt die Leitfähigkeit des Magnesiums bei 25° -21.7×10^{-4}. Dieser Wert ist geringer als der von Stepanow[1] angegebene -22.73×10^{-4}, was wohl auf die ungenügende Reinheit des verwandten Magnesiums zurückzuführen ist, zumal da Messungen an drei verschiedenen Stäbchen den gleichen Wert ergaben.

Die Leitfähigkeit des Cadmiums stimmt mit den Angaben anderer Forscher ziemlich gut überein; sie ist etwas geringer, wie es aus der kleinen Tabelle[2] ersichtlich ist, in welcher die gemessenen Leitfähigkeitswerte für Cadmium bei 0° angeführt sind.

[1] N. Stepanow, Memoiren d. Berg-Instituts **1** (1908), 263; *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 209.

[2]	λ bei 0°	Autoren
	14.6×10^4	Benoit
	14.61×10^4	H. F. Weber
	14.6×10^4	Oberbeck und Bergmann
	14.67×10^4	Mayerhofer
	14.41×10^4	Lorenz
	14.42×10^4	Urasow

Tabelle 1.

Mg		Cd		45 At.-% Cd		50 At.-% Cd		70 At.-% Cd	
Temp. in °	Spez. Leitf. $\lambda = 1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Temp. in °	Spez. Leitf. $\lambda = 1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Temp. in °	Spez. Leitf. $\lambda = 1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Temp. in °	Spez. Leitf. $\lambda = 1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Temp. in °	Spez. Leitf. $\lambda = 1/\varrho \cdot 10^{-4}$
25	21.7	25	13.4	25	9.20	25	13.0	25	3.66
50	20.06	50	12.38	50	8.70	50	11.84	50	3.38
75	18.47	75	11.39	75	8.20	75	10.84	75	3.08
100	16.78	100	10.40	100	7.70	100	9.87	100	2.75
150	13.09	150	8.39	150	6.70	150	8.45	140	2.35
185	10.85	185	7.49	163	6.49	165	8.06	150	2.26
200	10.21	200	7.04	190	6.10	185	7.50	175	2.23
225	9.20	220	6.61	200	5.90	200	7.12	200	2.20
240	8.79	—	—	233	5.00	210	6.81	255	2.17
250	8.43	255	6.17	243	4.02	235	6.39	300	2.13
255	8.31	285	5.94	255	4.00	245	5.80	—	—
267	8.08	—	—	300	3.88	250	5.50	—	—
300	7.54	300	5.89	—	—	255	4.30	—	—
325	7.38	—	—	—	—	275	4.21	—	—
—	—	—	—	—	—	300	4.17	—	—

Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Legierungen mit steigender Temperatur sind der Anschaulichkeit halber in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Auf der Abszissenachse sind die Temperaturen, auf der Ordinatenachse die entsprechenden Zahlen der spezifischen Leitfähigkeit der Legierungen aufgetragen.

Aus der Betrachtung der Leitfähigkeitskurve des Magnesiums geht hervor, dafs seine Leitfähigkeit zuerst proportional der Temperaturzunahme abnimmt, so dafs die Abhängigkeit dieser Werte durch eine gerade Linie dargestellt wird. Es sei bemerkt, dafs sämtliche von mir unter-

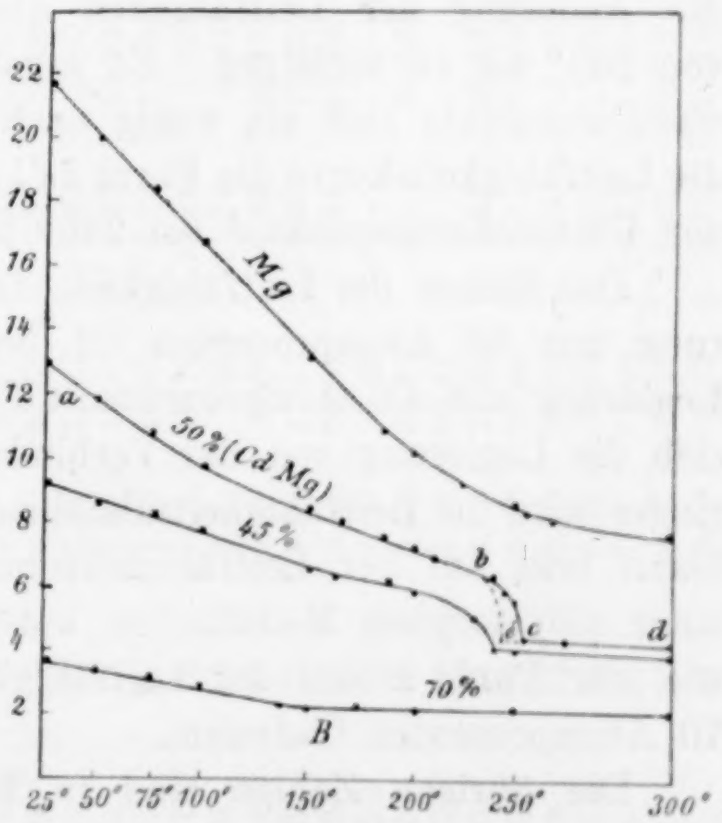


Fig. 5.

suchten Leitfähigkeitskurven sich als gerade Linien erwiesen. Gewöhnlich besteht eine solche Abhängigkeit bis zu 150°, in manchen Fällen aber bei weitaus höheren Temperaturen. Der beschriebene gerade Teil geht allmählich in eine Kurve über, die ihre Konvexität der Abszissenachse zukehrt. Eine derartige Gestalt der Kurve deutet darauf hin, dafs von einem gewissen Momente ab die Leitfähigkeit schon nicht mehr proportional der Temperaturzunahme, sondern viel rascher sinkt.

Die Kurven mit 45, 50 und 70 Atomprozenten Cadmium sind angeführt, um zu zeigen, wie sich irgend welche an der Legierung stattfindende Veränderung — in unserem Falle die Umwandlung der beiden Modifikationen ineinander — auf der Leitfähigkeitskurve kundgibt. Am besten ist es natürlich an der Kurve zu beobachten, die der bestimmten Verbindung CdMg entspricht. Auf dieser Kurve ist zwischen 245° und 255° eine Abnahme der Leitfähigkeit von 5.8×10^{-4} auf 4.3×10^{-4} deutlich zu sehen, was auf eine Umwandlung der einen Modifikation in die andere zurückzuführen ist. Ferner weist diese Kurve bei 255° im Punkte C einen steilen Knick auf; dieser deutet wohl darauf hin, dafs unterhalb dieser Temperatur die Modifikation α-CdMg, oberhalb derselben die Modifikation β-CdMg existiert. Diese Temperatur ist höher als die von Grube angegebene (245.5°). Dieser Unterschied läfst sich dadurch erklären, dafs diese Leitfähigkeitskurven beim Erwärmen aufgenommen wurden, während sich die von Grube angegebene Umwandlungstemperatur auf die erstarrende Schmelze bezieht. Es war daher von Interesse, die Änderung der Leitfähigkeit dieser Legierung beim Abkühlen von 300° ab zu verfolgen. Es ergab sich hierbei, dafs der Umwandlungspunkt sich ein wenig nach unten verschoben hat, so, dafs die Leitfähigkeitskurve die Form $dc'ba$ angenommen hat, bei welcher der Umwandlungspunkt c' bei 246° liegt.

Das Sinken der Leitfähigkeit, das sich auf der Kurve der Legierung mit 50 Atomprozenten Cd bemerkbar macht, ist bei einer Legierung mit 45 Atomprozenten Cd noch zu bemerken. Je weiter sich die Legierung von der Verbindung MgCd entfernt, um so geringer wird die Leitfähigkeitsabnahme, bis sie gänzlich verschwindet. Dann tritt auf der Leitfähigkeitskurve bei einer Temperatur, die einer polymorphen Modifikation entspricht, ein solcher Knick auf, wie der Punkt B auf der Leitfähigkeitskurve einer Legierung mit 70 Atomprozenten Cadmium.

Die übrigen Zahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt und auf der beistehenden Figur graphisch dargestellt.

Tabelle 2.

Atom-% Cd	Nr. der Lösungen	Sp. Leitfähigk. $\lambda_{25^0} = {}^1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Spez. Widerst. $\varrho_{25^0} \times 10^6$	Spez. Leitfähigkeit $\lambda_{50^0} = {}^1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Spez. Widerstand $\varrho_{50^0} \times 10^6$	Spez. Leitfähigkeit $\lambda_{75^0} = {}^1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Spez. Widerstand $\varrho_{75^0} \times 10^6$	Spez. Leitfähigkeit $\lambda_{100^0} = {}^1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Spez. Widerstand $\varrho_{100^0} \times 10^6$	Spez. Leitfähigkeit $\lambda_{150^0} = {}^1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Spez. Widerstand $\lambda_{200^0} = {}^1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Sp. Leitfähigk. $\lambda_{255^0} = {}^1/\varrho \cdot 10^{-4}$	Sp. Widerstand $\lambda_{300^0} = {}^1/\varrho \cdot 10^{-4}$
0	1	21.7	4.608	20.06	4.985	18.47	5.414	16.78	5.959	13.09	10.21	8.43	7.54
5	2	13.9	7.194	13.32	7.507	12.73	7.855	12.18	8.21	—	—	—	—
10	3	9.9	10.101	9.53	10.493	9.10	10.99	9.68	10.33	—	—	—	—
15	4	7.44	13.44	7.26	13.477	7.05	14.184	6.90	14.49	6.57	6.28	6.09	5.91
20	5	6.8	14.70	6.67	15.00	6.54	15.29	6.4	15.63	6.10	5.71	5.50	5.29
22.5	6	11.6	8.62	10.44	9.578	9.12	10.964	7.8	12.82	5.80	5.32	5.18	5.01
25	7	11.3	8.85	10.13	9.871	8.80	11.364	7.6	13.16	—	—	—	—
27.5	8	9.9	10.101	9.21	10.858	8.46	11.82	7.68	13.02	6.00	4.80	4.66	4.49
30	9	8.10	12.00	7.53	13.28	7.05	14.184	6.52	15.34	—	—	—	—
35	10	7.21	13.87	6.67	15.00	6.12	16.34	5.66	17.67	4.81	4 00	3.91	3.80
40	11	7.37	13.56	6.97	14.347	6.63	15.083	6.26	15.97	5.53	4.68	3.69	3.61
45	12	9.20	10.87	8.70	11.494	8.20	12.20	7.7	13.00	6.70	5.90	4.00	3.88
47.5	13	10.84	9.22	10.11	9.891	9.32	10.73	8.65	11.56	—	—	—	—
50	14	13.0	7.692	11.84	8.446	10.84	9.225	9.87	10.13	8.45	7.12	4.30	4.17
52.5	15	10.54	9.48	9.82	10.183	9.16	10.917	8.41	11.89	—	—	—	—
55	16	8.35	11.97	7.90	12.658	7.43	13.47	7.02	14.24	6.10	5.34	3.90	3.73
60	17	5.53	18.08	5.31	18.832	5.03	19.88	4.8	20.84	4.00	3.20	2.86	2.80
62.5	18	4.88	20.49	—	—	—	—	4.0	25.0	—	—	—	—
65	19	3.53	28.33	3.3	30.303	3.03	33.00	2.75	36.36	—	—	—	—
67.5	20	3.42	29.41	—	—	—	—	2.70	37.03	—	—	—	—
70	21	3.66	27.32	3.38	29.59	3.08	30.52	2.75	36.36	2.26	2.20	2.17	2.13
75	22	6.01	16.64	5.72	17.482	5.5	18.18	5.3	18.87	—	—	—	—
80	23	8.10	12.00	6.90	14.493	5.76	17.36	5.34	18.73	4.60	4.30	4.00	3.71
82.5	24	6.69	14.94	6.33	15.798	6.00	16.667	5.67	17.64	—	—	—	—
85	25	7.1	14.08	6.72	14.83	6.4	15.625	6.12	16.34	5.60	5.03	4.58	4.26
90	26	8.73	11.45	8.21	12.18	7.68	13.02	7.2	13.90	—	—	—	—
95	27	10.6	9.43	9.79	10.215	8.97	11.15	8.30	12.05	—	—	—	—
100	28	13.4	7.46	12.38	8.077	11.39	8.78	10.40	9.61	8.39	7.04	6.17	5.89

Fig. 6 stellt die Leitfähigkeitskurve der Legierungen bei 25° dar. Auf der Abszissenachse ist die Zusammensetzung der Legierungen in Atomprozenten Cadmium auf der Ordinatenachse — die entsprechenden Werte der spezifischen Leitfähigkeit aufgetragen.

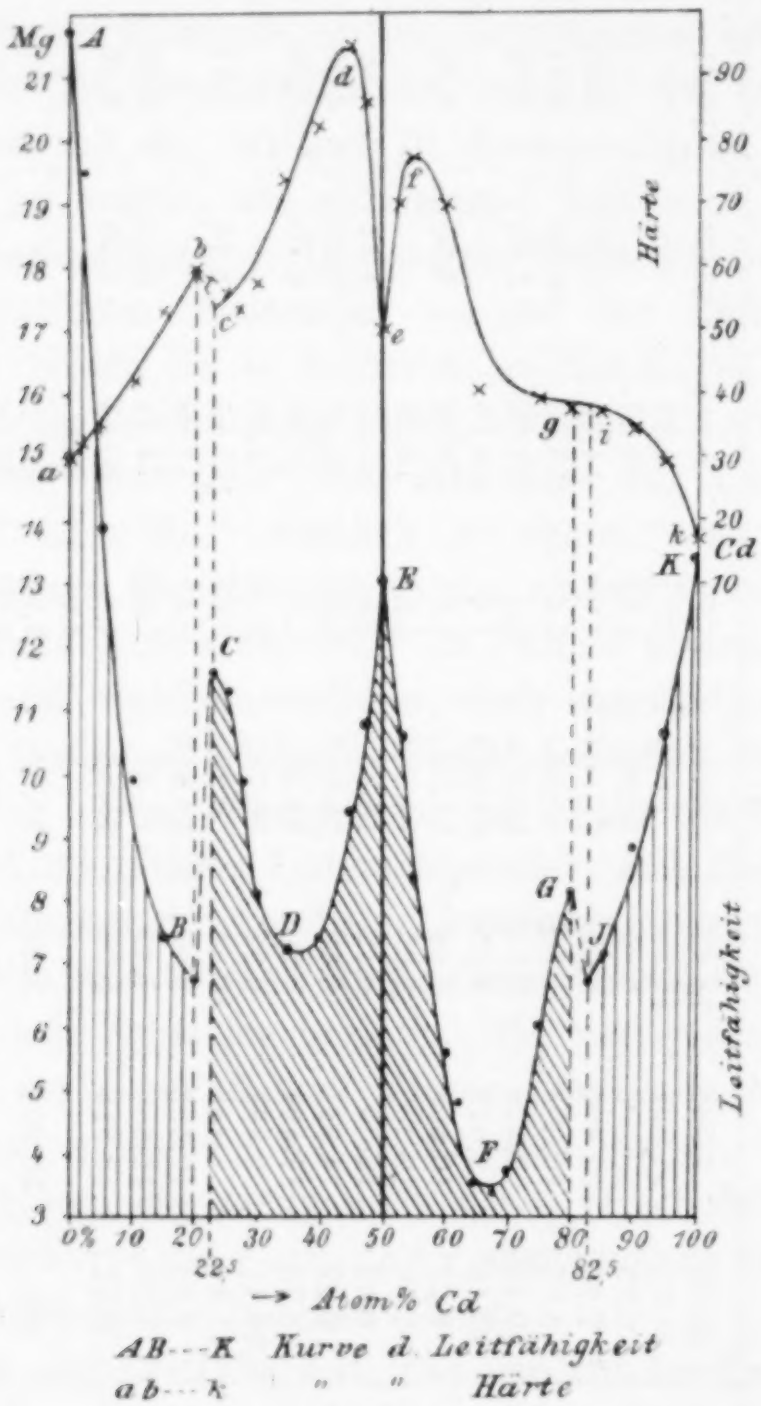


Fig. 6.

Das ganze Leitfähigkeitsdiagramm läfst sich in drei Teile zerlegen: in zwei äufsere, die an den reinen Komponenten sich anschliefsen und in einen mittleren, der einerseits von der Legierung mit 22.5 Atomprozenten Cadmium, andererseits von der mit 80 Atomprozenten Cd begrenzt ist.

Der erste Teil des Diagrammes ist der Zweig *A B*. Wie ersichtlich, nimmt die Leitfähigkeit des Magnesiums durch eine Zugabe von Cadmium bedeutend ab, und diese Abnahme besteht bis dicht

an die Legierung mit 20 Atomprozenten Cd. Diese Tatsache deutet darauf hin, dafs sich in dem betreffenden Gebiete feste Lösungen von der Verbindung β-CdMg mit Magnesium bilden.

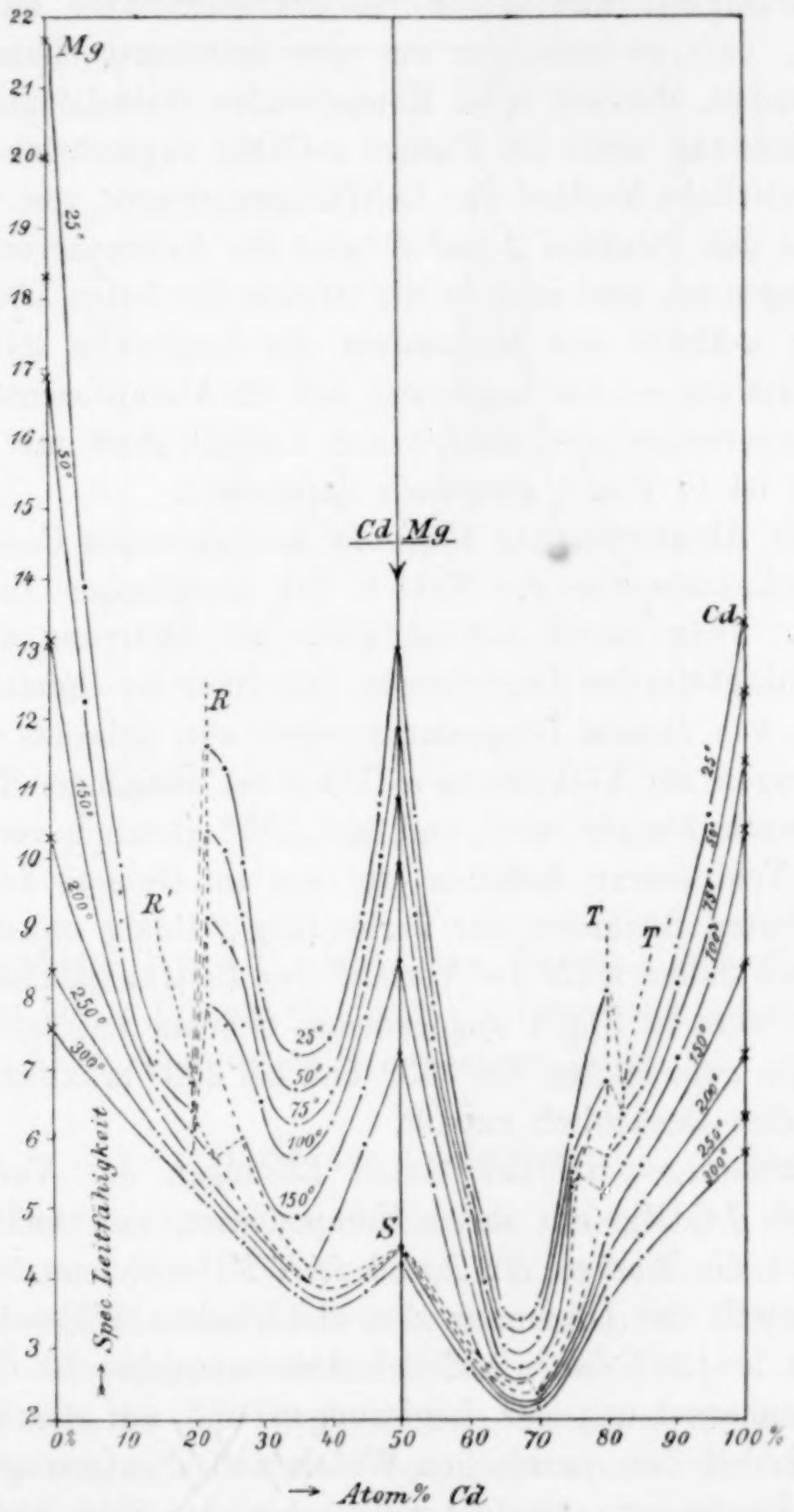


Fig. 7.

Eine analoge Erscheinung läfst sich auch auf dem dem reinen Cadmium benachbarten Zweige $K\,S$ beobachten, was wiederum auf die Bildung fester Lösungen von derselben Verbindung β-CdMg mit der andern Komponente, mit Cadmium schliefsen läfst.

Der dritte Teil des Diagrammes ist durch das Leitfähigkeitsmaximum charakterisiert, das einer Legierung mit 50 Atomprozenten Cd entspricht. Die Zusammensetzung der Legierung mit der maximalen Leitfähigkeit und die Form des Maximums selbst weisen darauf hin, dafs es sich hier um eine bestimmte chemische Verbindung handelt, die mit ihren Komponenten feste Lösungen bildet. Dieser Verbindung mufs die Formel α-CdMg zugeschrieben werden. Der kontinuierliche Verlauf der Leitfähigkeitskurve von dem Maximum bis zu den Punkten C und G gibt die Existenzgrenzen dieser festen Lösungen an, und zwar ist die Grenze der festen Lösungen der Verbindung α-MgCd mit Magnesium die Legierung mit 22.5 und der mit Cadmium — die Legierung mit 80 Atomprozenten Cd.

Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ist in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Auf der Abszissenachse sind die Atomprozente Cadmium und auf der Ordinatenachse die Zahlen der spezifischen Leitfähigkeit aufgetragen. Jede dieser Kurven stellt die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen bei einer bestimmten Temperatur dar. Aus diesem Diagramme sehen wir, dafs das Gebiet der festen Lösungen der Verbindung α-CdMg bei steigender Temperatur nach und nach kleiner wird und bei 255° gänzlich verschwindet. Bei dieser Temperatur befinden wir uns im Gebiete der ununterbrochenen festen Lösungen der Verbindung β-CdMg mit ihren Komponenten und daher mufs der Verlauf der Leitfähigkeitskurven der Legierungen dem in Fig. 1 angegebenen Schema entsprechen. Ein Blick auf die zwei letzten bei 255° und bei 300° erhaltenen Kurven zeigt, dafs dies tatsächlich zutrifft.

Die Existenzgebiete der festen Lösungen der Verbindungen α-CdMg und β-CdMg mit ihren Komponenten sind auf dem Diagramm durch die Kurven RST und $R'S'T'$ bezeichnet.

Fig. 8 stellt das Diagramm des elektrischen Widerstandes der Legierungen bei 25° dar. Auf der Abszissenachse ist die prozentische Zusammensetzung der Legierungen und auf der Ordinatenachse die Zahlen des spezifischen Widerstandes aufgetragen.

Dieses Diagramm entspricht vollkommen den Schlufsfolgerungen, die aus dem Leitfähigkeitsdiagramm abgeleitet worden sind. Die wesentlichen Eigentümlichkeiten dieses Diagrammes sind: erstens die ansteigenden Zweige AB und JK, welche auf die Bildung fester Lösungen Verbindung β-CdMg mit ihren Komponenten hinweisen; zweitens das Minimum des elektrischen Widerstandes bei 50 Atom-

prozenten Cadmium, woraus auf die Bildung einer bestimmten Verbindung α-CdMg, die mit ihren Komponenten feste Lösungen gibt, zu schliefsen ist. Aus dem kontinuierlichen Verlauf der Widerstandskurven nach beiden Seiten von der Verbindung α-CdMg bis

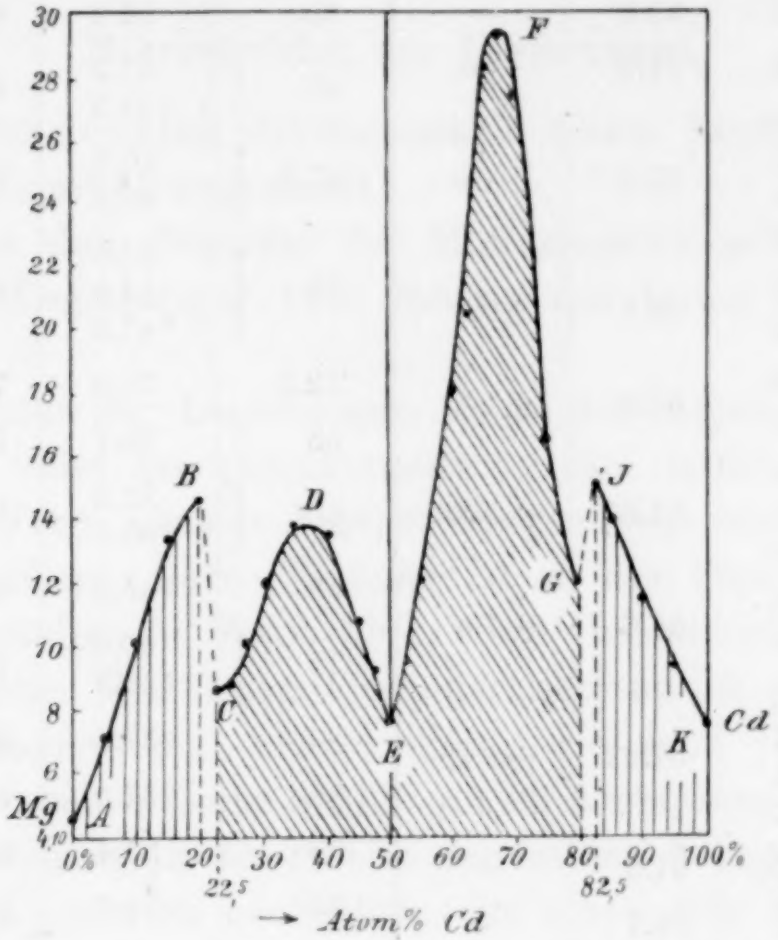


Fig. 8.

zu den Punkten C und G mufs man folgern, dafs die Existenzgrenzen der festen Lösung einerseits die Legierung mit 22.5, andererseits die mit 80 Atomprozenten Cadmium bilden.

Härte der Legierungen.

Die Härte in Brinel wurde mittels einer Kugel von 1000 mm Durchmesser und bei Belastung von 200 kg bestimmt.

Das Ausglühen der Legierungen geschah in derselben Weise, wie bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Zahlen für die Härte sind in Tabelle 3 zusammengestellt; die mit Kreisen und Sternchen bezeichneten und die ohne Zeichen beziehen sich auf verschiedene Muster. Die graphische Darstellung der Änderung der Härte der Legierungen als Funktion der Zusammensetzung ist in Fig. 6 wiedergegeben. Die Härtezahlen sind auf der rechten Seite des Diagrammes aufgetragen. Dieses Diagramm läfst sich ebenso, wie das der elektrischen Leitfähigkeit in drei Teile zerlegen.

Tabelle 3.

Atom-% Cd	Brinell-Zahlen	Mittel	Differenz	Atom-% Cd	Brinell-Zahlen	Mittel	Differenz
0	28.6	28.6	—	40	82 0	82.0	—
2.5	31.9	31.9	—	45	97.5 98.5	98.0	±0.5
5	*36.8 33.9 34.9 35.6	35.3	±1.5	47.5	87.7 86.4	87.05	±0.65
10	°42.6 43.0	42.8	±0.2	50	54.0 54.8 *47.3	52.03	±2.77
15	°51.9 53.9	52.9	±1.0	52.5	70.0	70.0	—
				55	78.1	78.1	—
20	64.9 °62.1 *58.0	61.67	±3.23	60	71.2 °68.9	70.05	±1.15
				65	°40.0	40.0	—
22.5	58.0 61.2	59.6	±1.6	75	40.0 °37.2	38.6	±1.4
25	*55.5 58.7 57.1 *60.0	57.82	±2.18	80	°37.5	37.5	—
				85	°37.3	37.3	—
27.5	51.6	51.6	—	90	34.4	34.4	—
30	56.1	56.1	—	95	29.6	29.6	—
35	72.7 *74.6	73.65	±0.95	100	16.5	16.5	—

Die zwei ansteigenden Äste ab und ik entsprechen der festen Lösung β-CdMg. Von der Seite des Magnesiums nimmt die Härte bis zu der Legierung mit 20 Atomprozenten Cd regelmäfsig zu. Eine solche Härtezunahme findet auch von der Seite des Cadmiums aus statt. Die Grenze der festen Lösung der Verbindung β-CdMg läfst sich aus der Härtekurve nicht genau feststellen; jedenfalls liegt sie bei etwa 80 Atomprozenten Cd, denn an dieser Stelle tritt eine merkliche Änderung im Verlaufe dieser Kurve auf.

Der mittlere Teil des Härtediagramms ist durch das deutlich ausgesprochene Härteminimum bei der Legierung mit 50 Atomprozenten Cadmium charakterisiert. Nach beiden Seiten von dieser Legierung hin steigt die Härte, erreicht ihren Maximalwert bei den Punkten d und f und von da ab beginnt sie abzunehmen bis zu den Punkten c und g.

Das Härteminimum im Punkte c deutet auf die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung α-CdMg hin, die mit ihren

Komponenten feste Lösungen zu bilden vermag, als deren Grenzen die Punkte *e* und *g*, die den Legierungen mit 22.5 und 80.0 Atomprozenten Cd entsprechen, angesehen werden müssen.

Mikrostruktur der Legierungen.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit dieser Legierungen wurde Wasser als Ätzmittel angewandt.

Auch aus dem Studium der Mikrostruktur geht hervor, dafs unter diesen Legierungen zwei Reihen von festen Lösungen vorkommen.

Die Struktur der Legierungen bis zu denjenigen mit 20 Atomprozenten Cd weist das charakteristische Bild fester Lösungen auf. Hier sind in Form dunkler Ausscheidungen magnesiumreiche Mischkristalle zu sehen. Ihre Färbung ist an der Peripherie schwach und geht allmählich in Weifs über. Die Orientierung der dunklen magnesiumreichen Mischkristalle erinnert sehr an die Ausscheidungen des reinen Magnesiums, sowohl diese, wie auch jene haben ein sternartiges Aussehen (siehe Schliff mit 20 Atomprozenten Cadmium).

Beim Übergang in das Gebiet der festen Lösungen von α-CdMg mit ihren Komponenten beobachten wir schon eine Veränderung in der Struktur der Legierungen. So sind bei einer Legierung mit 22.5 Atomprozenten Cd keine charakteristischen Abscheidungen der Mischkristalle von Magnesium und Cadmium mehr zu sehen. Das ganze Feld dieser Legierung ist mit einzelnen Polyedern besäet, wie es auf dem beigefügten Mikrogramm ersichtlich ist.

Die Existenz der α-Modifikation der Verbindung CdMg macht sich dadurch auf den Schliffen äufserst bemerkbar, dafs sie alle eine mehr oder minder beträchtliche Streifung zeigen, was, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch die Zwillingsnatur der Legierungen bedingt ist. Auf dem Schliffe der Legierung mit 35 Atomprozenten Cd sind einzelne verschieden gefärbte Polygone zu sehen. Hier läfst sich beobachten, wie die einzelnen Kristalle ineinander eindringen. Auf dem beigelegten Mikrogramm ist dies besonders an den weifsen Teilen des Feldes bemerkbar, an denen dunkle Durchwachsungen des anderen Kristalles zu sehen sind. Dieses Durchwachsen einer Kristallart in die andere geschieht häufig ganz unregelmäfsig besonders dann, wenn die Kristallisation in der ganzen Masse der Legierung erfolgt. Eine ähnliche Erscheinung wird auch bei der Legierung mit 50 Atomprozenten Cd beobachtet. Hier zeigen

die durchkreuzten Kristalle äufserst unregelmäfsige Formen. Dieser Umstand spricht dafür, dafs dieses Kristallisieren in der festen Legierung eintrat, wo keine günstigen Bedingungen für das regelmäfsige Wachsen der Kristalle mehr vorhanden waren.

Eine ähnliche Struktur weisen auch die Legierungen von der anderen Seite der Verbindung α-CdMg auf. Auf dem Mikrogramm, das der Legierung mit 60 Atomprozenten Cd entspricht, ist ein Teil des Schliffes dargestellt, aus welchem eine regelmäfsige Verteilung der einzelnen Kristalle sichtbar ist; dagegen zeigt der grofse Teil des Schliffes diese Regelmäfsigkeit nicht; die Kristalle durchschneiden einander nach verschiedenen Richtungen, wie es auf der rechten Hälfte dieses Mikrogramms zu sehen ist.

Im Gebiete der festen Lösungen der Verbindung β-CdMg mit Cadmium sind die Legierungen vollkommen homogen. Dies veranschaulicht der Schliff mit 80 Atomprozenten Cd. Auf demselben sind homogene Kristalle der festen Lösung von β-CdMg mit Cadmium sichtbar.

Resultate.

1. Die Ergebnisse der Leitfähigkeit und der Härte bestätigen in erster Linie die von GRUBE gezogenen Schlufsfolgerungen, dafs nämlich bei den Cadmium-Magnesiumlegierungen zwei Reihen von festen Lösungen — feste Lösungen der Verbindung β-CdMg mit ihren Komponenten und solche der Verbindung α-CdMg mit Cadmium und Magnesium — bei gewöhnlicher Temperatur existieren.

2. Die bestimmte Verbindung α-CdMg wird auf der Leitfähigkeitskurve durch ein deutlich ausgesprochenes Maximum, und auf der Härtekurve durch ein Minimum charakterisiert. Das Monoargentid des Magnesiums[1] ist, nach den Angaben von N. S. KURNAKOW und W. J. SMIRNOW,[2] ebenfalls durch ein Leitfähigkeitsmaximum und ein Härteminimum charakterisiert. Der Temperaturkoeffizient von α-CdMg ist sogar etwas gröfser als der des Magnesiums und des Cadmiums, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

Temperaturkoeffizient:	
Magnesium	0.00438
Cadmium	0.00425
α-CdMg	0.00586

[1] S. F. ŻEMCZUŻNY, *Journ. russ. chem. Ges.* **38** (1906), 1.

[2] N. S. KURNAKOW und W. SMIRNOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **40** (1908), 726; **41** (1909), 108.

3. Bei der Umwandlung einer Art festen Lösung in die andere läfst sich sowohl auf den Leitfähigkeits- wie auch auf den Härtekurven eine Diskontinuität beobachten. Als Existenzgrenzen der festen Lösungen von β-CdMg mit ihren Komponenten müssen von der Seite des reinen Magnesiums die Legierung mit 20 und von der Seite des Cadmiums die mit 82.5 Atomprozenten Cd angesehen werden. Das Existenzgebiet der festen Lösungen der Verbindung α-CdMg mit ihren Komponenten ist auf der einen Seite von der Legierung mit 22.5, auf der anderen Seite von der mit 80 Atomprozent Cd begrenzt.

4. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen oberhalb 255° ergibt, dafs oberhalb dieser Temperatur in der kontinuierlichen Reihe der festen Lösungen von Magnesium und Cadmium eine bestimmte chemische Verbindung β-CdMg existiert. Auf den Leitfähigkeitskurven tritt bei diesen Temperaturen ein Maximum auf, das der Legierung mit 50 Atomprozent Cadmium entspricht. Hier erhalten wir also eine vollkommene Bestätigung für das theoretisch abgeleitete Diagramm einer chemischen Verbindung, die eine kontinuierliche Reihe von festen Lösungen mit ihren Komponenten bildet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. N. S. Kurnakow und Herrn S. F. Żemczużny für die wertvollen Ratschläge, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil wurden, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

St. Petersburg, Polytechn. Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1911.

Über einige Verbindungen von organischen Salzen zweiwertiger Metalle mit Ammoniak, Pyridin und Phenylhydrazin.

Von

Hermann Grossmann und Gustav Jäger.

Nachdem die Untersuchungen von Grossmann und Hünseler[1] über die Additionsverbindungen organischer Basen an Metallrhodaniden zu dem Ergebnisse geführt hatten, dafs ohne Zweifel Beziehungen zwischen den Molekulargewichten der organischen Basen, dem chemischen Charakter der angelagerten Base und der Natur des mit dem Metallstrom verbundenen Säurerestes in bezug auf den Typus der gebildeten festen Additionsprodukte beständen, sollte an anderen einfachen Salzen organischer Säuren geprüft werden, ob diese Regelmäfsigkeiten auch tatsächlich allgemeiner vorhanden seien. Zu diesem Zweck wurden die Additionsverbindungen von Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel und Kobaltsalzen der Ameisensäure, Essigsäure, sowie der Mono- und Trichloressigsäure neu untersucht. Es sei jedoch bereits vorweg bemerkt, dafs hier ähnliche Regelmäfsigkeiten wie bei den Rhodanverbindungen nicht in so eindeutiger Weise auftreten, da die erhaltenen Additionsverbindungen in ihrer Zusammensetzung eine aufserordentlich grofse und unerwartete Mannigfaltigkeit aufwiesen, wie besonders die am Schlusse der Arbeit wiedergegebenen Tabellen zeigen.

I. Additionsverbindungen von organischen Salzen zweiwertiger Metalle mit Ammoniak.

Während eine ganze Reihe von Verbindungen anorganischer Salze zweiwertiger Metalle sowie einiger Rhodansalze mit NH_3 dargestellt wurden, finden sich in der Literatur verhältnismäfsig nur spärliche Angaben über Verbindungen dieser Base mit organischen Metallsalzen. Bereits dargestellt sind folgende Salze:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 301.

$Cu(CH_3COO)_2.2NH_3 + 2aq$,[1] $Cu(CH_3COO)_2.2NH_3 + 2^1/_2\ aq$,[2]
$Cu(CH_3COO)_2.2NH_3$,[3] $Hg(CH_3COO)_2.2NH_3 + aq$,[4]
$Zn(CH_3COO)_2.NH_3 + aq$,[5] $Cu(C_2O_4).2NH_3 + 2aq$[6]

sowie NH_3-Verbindungen der Zn-Salze der Milchsäure,[7] Valeriansäure[8] und Bernsteinsäure,[9] während Additionsverbindungen der Formiate mit NH_3 und organischen Basen überhaupt bisher nicht beschrieben wurden.[9]

Die oben angeführten Verbindungen wurden teils durch Überleiten von trockenem Ammoniak über das getrocknete Metallsalz erhalten, teils auf nassem Wege, indem zu einer Lösung in Wasser oder Alkohol eine wässerige Ammoniaklösung gegeben wurde. Die im folgenden beschriebenen Additionsverbindungen wurden meist dargestellt durch Auflösen des feingepulverten wasserhaltigen Salzes in einer 25%igen wässerigen Ammoniaklösung, Filtrieren, vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade und Erkalten im Exsikkator über NaOH in einer Ammoniakatmosphäre. Umkristallisiert konnten nur die wenigsten Salze werden, da sie sich mit den in Betracht kommenden Lösungsmitteln gewöhnlich zersetzten.

Kupferformiatammoniak.

Feingepulvertes Kupferformiat (4aq) löste sich leicht in 25%igem wässerigen NH_3 mit tiefblauer Farbe. Nach etwa 2 Wochen kristallisierten aus der stark eingeengten Lösung, die in eine Ammoniakatmosphäre aufbewahrt wurde, grofse ultraminblaue Prismen. Ein zweites Mal wurden feine Nädelchen von ebensolcher Farbe und Zusammensetzung erhalten. Die letzteren wurden zwischen Fliefspapier schnell getrocknet und sofort analysiert. Bei etwa 100° färben sie sich blaugrün und schmelzen bei 154°. Bei wenig gesteigerter Temperatur scheidet sich metallisches Cu aus. Schon in der Kälte tritt in wässeriger Lösung starke Zersetzung unter Ausscheidung eines hellblauen Niederschlages ein; beim Kochen macht sich starker NH_3-Geruch bemerkbar. Nach zwölfwöchentlichem Stehen an der Luft war das Salz unverändert.

[1] Schiff, *Ann.* **123**, 43.
[2] Förster, *Ber.* **25**, 3416.
[3] Förster, *Ber.* **25**, 3416.
[4] Hirzel, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1851, S. 437.
[5] Lutschak, *Ber.* **5**, 30 ff.
[6] Seubert und Rauter, *Ber.* **25**, 2823.
[7] [8] [9] Lutschak, *Ber.* **5**, 30 ff.

0.2678 g Subst. 0.1637 g CuCNS = 31.99% Cu } Mittel: 31.71% Cu
0.4548 g „ 0.2735 g CuCNS = 31.43% Cu }
0.1316 g „ 18.5 n/10 H_2SO_4 = 23.98% NH_3 } Mittel: 24.05% NH_3.
0.2307 g „ 32.6 n/10 H_2SO_4 = 24.11% NH_3 }

Nach 12 Wochen:

0.3281 g Substanz 0.2003 g CuCNS = 31.90% Cu
0.1601 g „ 22.3 n/10 SO_4H_2 = 23.76% NH_3.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung: $Cu(HCOO)_2.3NH_3$.

Berechnet: Cu = 31.02%; NH_3 = 24.96%,
Gefunden: Cu = 31.71%; NH_3 = 24.05%.

Kupfermonochloracetammoniak.

Das durch Neutralisation von Monochloressigsäure mit Kupferkarbonat dargestellte und in grünen Nadeln kristallisierende Kupfermonochloracetat $Cu(CH_2ClCOO)_2 + 3aq$ löste sich in einem Überschusse einer 25%igen Ammoniaklösung leicht mit tiefblauer Farbe unter geringer Wärmebildung. Dabei bildete sich an der Oberfläche eine hellblaue Haut, von der abfiltriert wurde. Nach etwa einer Woche schied sich aus der stark eingeengten Lösung in hellblaues Kristallpulver aus, das auf Ton in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet und schnell analysiert wurde. Es schmilzt bei 180° zu einer schmutziggrünen Masse, die bei weiterem Erhitzen schnell braunschwarz wird. In kaltem Wasser ist das Salz mit schwacher Trübung schwer löslich. Beim Kochen tritt unter Zersetzung schwacher Ammoniakgeruch auf.

0.3988 g Subst. 0.1568 g CuCNS = 20.55% Cu } Mittel: 20.73% Cu
0.2693 g „ 0.1077 g CuCNS = 20.90% Cu }
0.1548 g „ 10.4 n/10 H_2SO_4 = 11.47% NH_3 } Mittel: 11.69% NH_3
0.1159 g „ 8.1 n/10 H_2SO_4 = 11.92% NH_3 }

Demnach ist die Zusammensetzung: $Cu(CH_2ClOO)_2.2NH_3 + 1$ aq.

Berechnet: 20.99% Cu, 11.55% NH_3,
Gefunden: 20.73 „ Cu, 11.69% NH_3.

Nach zwölfwöchentlichem Stehen an der Luft zeigte das Salz eine dunklere Blaufärbung. Die Analyse nach dieser Zeit ergab eine Abnahme des NH_3-Gehaltes um etwa 3%, und das Salz stellte etwa die Phase: $Cu(CH_2ClOO)_2.1^1/_2\ NH_3 + 1$ aq vor.

0.3019 g Substanz 9.1263 g CuCNS = 21.86% Cu
0.1347 g „ 6.5 n/10 H_2SO_4 = 8.23% NH_3.

Berechnet: 21.63% Cu, 8.70% NH_3.

Kupfertrichloracetatammoniak.

Das Kupfersalz der Trichloressigsäure ist in der Literatur aufgeführt mit 6 Mol. Kristallwasser.[1] Wir erhielten ein Salz mit nur 4 Mol. H_2O, dasselbe bildete wachsweiche, schön ausgebildete prismatische Kristalle von hellblauer Farbe. Dieselben werden beim Erhitzen auf 100° grün und erhalten dann beim Abkühlen und Liegenlassen an der Luft ihre ursprüngliche Farbe wieder.

Analog der Darstellungsweise des Kupfermonochloracetammoniak erhielt man die Verbindung der Trichloressigsäure aus der stark eingeengten tiefblauen Lösung als dunkelblauviolette Kristallkrusten, die starken Geruch nach Ammoniak besafsen. Nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier und Aufbewahren im Exsikkator über NaOH (Ammoniakatmosphäre) wurde des Produkt schnell analysiert, um nach Möglichkeit NH_3-Verluste zu vermeiden. In wenig kaltem H_2O ist das erhaltene Salz leicht löslich, auf Zusatz von mehr Wasser tritt unter Abscheidung eines hellblauen voluminösen Niederschlages Zersetzung ein, und beim Erhitzen schied sich das Kupfer quantitativ als CuO aus; in 98% Alkohol ist das Salz auch bei Siedehitze leicht unzersetzt löslich. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so tritt erst beim Kochen Zersetzung ein. Beim Erwärmen des Additionsproduktes verliert es seinen Ammoniakgehalt und färbt sich bei 94° plötzlich grasgrün, um bei 98° zu schmelzen.

0.3363 g Subst. 0.0899 g CuCNS = 13.97% Cu
0.4238 g „ 0.1110 g CuCNS = 13.69% Cu } Mittel: 13.83% Cu
0.1348 g „ 14.0 n/10 H_2SO_4 = 17.72% NH_3
0.1200 g „ 12.5 n/10 H_2SO_4 = 17.77% NH_3 } Mittel: 17.75% NH_3.

Die Zusammensetzung ist also $Cu(CCl_3COO)_2 . 5\,NH_3$.

Berechnet: 13.41% Cu, 17.99% NH_3,
Gefunden: 13.83% Cu, 17.75% NH_3.

Nach 6wöchentlichem Stehen an der Luft trat Gewichtskonstanz ein. Die Analyse ergab eine Abnahme von 2 Mol. NH_3. Die Farbe des Salzes war heller geworden, die Reaktionen im wesentlichen

[1] Beilstein I, S. 471.

dieselben geblieben, nur trat bereits mit wenig kaltem H_2O geringe Zersetzung ein. Das Salz besafs noch deutlichen Ammoniakgeruch, der besonders beim Kochen mit H_2O hervortrat.

0.3315 g Substanz 0.0926 g CuCNS = 14.60% Cu,
0.2483 g „ 16.6 n/10 SO_4H_2 = 11.41% NH_3.

Für ein Salz $Cu(CCl_3COO)_2.3NH_3$ wurde berechnet: 14.48% Cu, 11.63% NH_3.

Demnach besteht nicht wie erwartet eine geringere Additionsfähigkeit der Kupfersalze mit dem höhermolekularen Säurerest.

Zinkformiatammoniak.

Schon in der Kälte löste sich gepulvertes Zinkformiat (2 aq) leicht in 25%igem Ammoniak. Aus der eingeengten Lösung kristallisierten nach einiger Zeit wasserklare prismatische Nadeln, die wenig hygroskopisch waren. Mit Wasser und 98% Alkohol trat schon in der Kälte starke Zersetzung ein, während Chloroform und Äther die Substanz unverändert liefsen. Beim Erwärmen auf ca. 115° fand nur geringe Ammoniakabspaltung statt, bei dieser Temperatur fing das Salz an zu sintern und bildete bei 126° eine klare Flüssigkeit. Das zur Analyse gebrachte Produkt hatte die ungefähre Zusammensetzung: $Zn(HCOO)_2.2^1/_2\ NH_3$.

0.4881 g Subst. 0.2088 g ZnO = 34.37% Zn
0.3594 g „ 0.1523 g ZnO = 34.05% Zn } Mittel: 34.21% Zn
0.1457 g „ 18.6 n/10 H_2SO_4 = 21.78% NH_3
0.1459 g „ 18.8 n/10 H_2SO_4 = 21.98% NH_3 } Mittel: 21.88% NH_3.

Berechnet: 33.03% Zn, 22.04% NH_3,
Gefunden: 34.21% Zn, 21.88% NH_3.

Zinkacetatammoniak.

Lutschak[1] stellte, wie erwähnt, eine Verbindung:

$$Zn(CH_3COO).NH_3 + aq$$

dar, indem er zunächst $Zn(CH_3COO)_2 + aq$ auf 100° erhitzte und über das dabei entstandene Salz mit einem Mol. H_2O trockenes Ammoniakgas leitete. Um zu untersuchen, ob noch andere Additionsverbindungen erhältlich sind, wurde pulverisiertes essigsaures Zink

[1] *Ber.* **5**, 30.

(3 aq) mit überschüssigem 25%igem NH_3 zum Sieden erhitzt. Aus der klaren, konzentrierten Lösung schieden sich nach einigen Tagen im Exsikkator über Ätznatron wasserklare Kristallnädelchen ab, die zunächst auf Ton abgepreſst und nach mehrstündigem Stehen in einer NH_3-Atm. im Exsikkator nochmals zwischen Fliefspapier getrocknet wurden. Das erhaltene Produkt besafs ebenfalls starken Ammoniakgeruch und zersetzte sich leicht mit kaltem Wasser und Alkohol. Sdp. 143°. Beim Schmelzen scheidet die Substanz reichlich Kristallwasser ab.

0.2538 g Subst. 0.0539 g ZnO = 17.06% Zn
0.3910 g „ 0.0836 g ZnO = 17.18% Zn
} Mittel: 17.12% Zn

0.2048 g „ 33.1 n/10 H_2SO_4 = 27.57% NH_3
0.2356 g „ 37.4 n/10 H_2SO_4 = 27.08% NH_3
} Mittel: 27.33% NH_3.

Demnach ergibt sich die Formel: $Zn(CH_3COO)_2.6NH_3 + 5aq$.

Berechnet: 17.39% Zn, 27.22% NH_3
Gefunden: 17.12% Zn, 27.33% NH_3.

Nach zwölfwöchentlichem Stehen an der Luft war die Substanz wenig verwittert und besafs nur noch schwachen Ammoniakgeruch. Die Reaktionen waren dieselben geblieben wie vorher. Eine Analyse ergab jetzt 17.58% Zn und 22.89% NH_3.

Für eine Verbindung $Zn(CH_3COO)_2.5NH_3 + 6aq$ berechnet sich der Zinkgehalt auf 17.34%, der Ammoniakgehalt auf 22.63%, Werte, die sich mit den Befunden ziemlich decken. Diese starke Additionsfähigkeit des Zinkacetats gegenüber dem Formiat ist gleichfalls sehr merkwürdig und unerwartet.

Cadmiumformiatammoniak.

Gepulvertes Cadmiumformiat zeigte sich ebenfalls leicht löslich in überschüssigem Ammoniak. Aus der eingeengten Lösung schieden sich bereits nach zwei Tagen im Exsikkator über NaOH anscheinend oktaëdrische durchsichtige Kristalle aus, die nach dem Trocknen ziemlich starken Ammoniakgeruch besafsen. Sie zersetzen sich in kaltem Wasser bereits sehr leicht und waren in 98% Alkohol unlöslich. Bei 70° schmelzen sie zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die nach Abgabe des Ammoniak- und Wassergehaltes wieder erstarrte.

0.2746 g Substanz 0.1873 g $CdSO_4$ = 36.78 % Cd
0.4725 g „ 0.3241 g $CdSO_4$ = 36.98 % Cd
0.1996 g „ 18.6 n/10 SO_4H_2 = 15.90 % NH_3
0.2706 g „ 25.0 n/10 SO_4H_2 = 15.76 % NH_3.

Für $Cd(HCOO)_2.3NH_3 + 3aq$ wurde

Berechnet: 36.50 % Cd, 16.60 % NH_3
Gefunden: 36.88 % Cd, 15.83 % NH_3.[1]

Beim Stehen an der Luft nahm das Gewicht der Substanz langsam ab und zeigte nach etwa 10 Wochen Konstanz. Das Salz war wenig verwittert und besafs kaum merklichen Geruch; die Reaktionen waren dieselben geblieben, eine Analyse ergab die Werte: 41.19 % Cd, 12.88 % NH_3, während sich für ein Salz:

$$Cd(HCOO)_2.2NH_3 + 2aq$$

die Werte: 41.17 % Cd und 12.50 % NH_3 berechnen.

Cadmiumacetatammoniak.

Diese Verbindung wurde auf ähnliche Weise wie die vorige erhalten und zeigte dieselben Lösungserscheinungen. Sie stellt wasserklare Kristallwürfel vor, die bei 141° zu einer trüben, milchigen Flüssigkeit schmelzen.

0.3557 g Substanz 0.2466 g $CdSO_4$ = 37.38 % Cd
0.4160 g „ 0.2910 g $CdSO_4$ = 37.71 % Cd
0.1392 g „ 18.5 n/10 H_2SO_4 = 22.67 % NH_3
0.1857 g „ 24.6 n/10 H_2SO_4 = 22.60 % NH_3.

Daraus folgt die Zusammensetzung: $Cd(CH_3COO)_2.4NH_3$.

Berechnet: 37.59 % Cd, 22.82 % NH_3
Gefunden: 37.55 % Cd, 22.64 % NH_3.

Nach etwa zehnwöchentlichem Stehen an der Luft war das Produkt wenig verwittert, fast geruchlos und zeigte Gewichtskonstanz. Seine nunmehrige Zusammensetzung war $Cd(CH_3COO)_2.3NH_3$.

0.3812 g Subst. 0.2809 g $CdSO_4$ = 39.72 % Cd. Ber.: 39.85 % Cd
0.1386 g „ 15.0 n/10 H_2SO_4 = 18.46 % NH_3. „ 18.08 % NH_3.

[1] Hier sowie im folgenden werden stets die Mittelwerte angeführt.

Nickelformiatammoniak.

Zunächst wurde das blafsgrüne ameisensaure Nickel (2 aq) in heifsem 25%igem NH_3 gelöst. Aus der dunkelblauen konzentrierten Flüssigkeit schied sich nach einigen Tagen ein hellblaues Kristallpulver aus, das von der Mutterlauge schnell abgesaugt und auf Ton schnell getrocknet wurde. Es besafs starken Geruch und war in kaltem Wasser, besonders aber beim Erwärmen zersetzlich. Die Substanz färbte sich bei ca. 120° hellgrün, bei 200° schwarz und verkohlte bei 360° ohne zu schmelzen. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung: $Ni(HCOO)_2.3NH_3 + 2\,aq$. Die Nickelbestimmung erfolgte nach der Dicyandiamidinmethode von H. Grossmann und Schück.

0.3267 g	Substanz	0.3588 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$	= 24.71 % Ni
0.4008 g	„	0.4471 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$	= 25.09 % Ni
0.0955 g	„	12.5 n/10 H_2SO_4	= 21.33 % NH_3
0.1324 g	„	16.6 n/10 H_2SO_4	= 21.39 % NH_3.

Berechnet: 24.87 % Ni, 21.68 % NH_3
Gefunden: 24.90 % Ni, 21.36 % NH_3.

Aus der nochmals eingeengten Mutterlauge wurden dunkelblaue, sehr stark nach Ammoniak riechende Kristallkrusten erhalten, die dieselben Eigenschaften besafsen, wie das vorige Salz. Der Analyse nach kommt ihnen die Formel: $Ni(HCOO)_2.4NH_3 + 2\,aq$ zu.

0.2216 g	Substanz	0.2310 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$	= 23.45 % Ni
0.3770 g	„	0.3921 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$	= 23.40 % Ni
0.2216 g	„	34.4 n/10 H_2SO_4	= 26.48 % NH_3
0.3770 g	„	58.2 n/10 H_2SO_4	= 26.34 % NH_3.

Berechnet: 23.20 % Ni, 26.97 % NH_3
Gefunden: 23.43 % Ni, 26.21 % NH_3.

Unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwickelung löste sich ameisensaures Nickel auch bereits in kalter Ammoniaklösung. Die gesättigte Lösung wurde abgekühlt und im Vakuum über Ätznatron eingeengt. Es kristallisierten nach etwa 5—6 Tagen hellblaue Kriställchen aus, die im wesentlichen dieselben Eigenschaften besafsen, wie die beiden vorigen Produkte. Die Verbindung hatte die Zusammensetzung $Ni(HCOO)_2.3NH_3 + aq$.

Berechnet: 26.92 % Ni, 23.48 % NH_3
Gefunden: 27.14 % Ni, 22.75 % NH_3.

Nach etwa zwölfwöchentlichem Stehen des ersterhaltenen Salzes trat Gewichtskonstanz ein. Das ursprünglich hellblaue Salz war wenig verwittert und hellgrün geworden, besafs aber noch schwachen Geruch. Die Analyse deutete auf eine Verbindung $Ni(HCOO)_2.2NH_3$ hin.

Berechnet: 32.07 % Ni, 18.64 % NH_3
Gefunden: 31.60 % Ni, 18.11 % NH_3.

Es war also ein Verlust von 1 Mol. NH_3 und 2 Mol. aq. eingetreten.

Nickelacetatammoniak.

Die Verbindung des essigsauren Nickels (4 aq) mit NH_3 wurde aus der kaltgesättigten, tiefblauen Lösung erst nach starker Einengung derselben als schlammiger Niederschlag von schmutzig-grüner Farbe erhalten. Nach dem Abpressen auf Ton nahm das Produkt eine hellgrüne Färbung an und war in kaltem Wasser bereits zersetzlich. Bei etwa 265—270° wurde die Substanz graugrün und verkohlte dann ohne zu schmelzen. Das Salz roch nur schwach nach Ammoniak und verlor diesen anscheinend leicht.

0.4220 g Substanz 0.5180 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 27.62 % Ni
0.3650 g „ 0.4516 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 27.84 % Ni
0.1208 g „ 11.4 H_2SO_4 = 16.10 % NH_3
0.1483 g „ 14.1 H_2SO_4 = 16.22 % NH_3.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung $Ni(CH_3COO)_2.2NH_3$.

Berechnet: 27.82 % Ni, 16.17 % NH_3
Gefunden: 27.73 % Ni, 16.16 % NH_3.

Nickelmonochloracetatammoniak.

Das monochloressigsaure Nickel wurde bereits von Reitzenstein[1] erwähnt. Er erhielt es jedoch nicht in fester Form, sondern als Sirup, der selbst nach monatelangem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum nicht erstarrte. Er schrieb ihm die Formel: $Ni(CH_2ClCOO)_2.6\,aq$ zu. Anstatt dieses Hydrats wurde jedoch von uns stets nur ein Tetrahydrat, eine weiche hellgrüne, in H_2O und Alkohol leicht lösliche Masse erhalten, die sich in 25 % NH_3 unter schwacher Erwärmung mit tiefblauer Farbe löste. Aus der zur Sirupdicke eingedampften Lösung schieden sich beim Stehen im

[1] *Z. anorg. Chem.* **32**, 305.

Exsikkator über NaOH blafsgrüne, zerfliefsliche Kriställchen aus, die in kaltem Wasser leicht unzersetzt löslich waren, und ebenso beim Kochen keine Zersetzung erlitten. Bei 120° ungefähr wurden sie schmutzig-grün, bei 200° graugrün und bei 220° gelbbraun. Die Analyse lieferte ganz unbrauchbare Werte für Ni und NH_3, die beide nur auf Spuren von Ni und NH_3 hinwiesen.

Es wurde daher der Versuch gemacht, durch Zusammenbringen von 25%igem Ammoniak mit dem durch Eintragen der berechneten Menge $NiCO_3$ in die Lösung der Monochloressigsäure erhaltenen Sirup ein brauchbares Produkt zu erhalten. Aber auch hier mifslang der Versuch, einen einheitlichen Körper darzustellen.

Nickeltrichloracetatammoniak.

Das trichloressigsaure Nickel wurde wiederholt dargestellt[1] durch Eintragen der berechneten Menge Nickelkarbonat in wässerige Trichloressigsäure. Es hinterblieben beim Eindampfen auf dem Wasserbade apfelgrüne Kristalle[2] mit 4 aq. Dasselbe Salz erhielten wir jedoch nur als eine weiche, amorphe Masse.

Aus der tiefblauen Lösung dieses Salzes in Ammoniak schieden sich hellblaue, wenig hygroskopische Kriställchen aus, die nur schwachen Geruch besafsen. Mit kaltem Wasser entstand eine schwach getrübte, hellgrüne Lösung, die sich beim Erhitzen vollständig zersetzte (hellgrüner, voluminöser Niederschlag).

Bei 270° ungefähr verkohlte die Substanz, ohne vorher geschmolzen zu sein.

0.1453 g Substanz	0.0586 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$	= 11.42 %	Ni
0.3218 g „	0.1746 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$	= 12.21 %	Ni
0.2703 g „	0.1433 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$	= 11.93 %	Ni
0.0912 g „	5.6 H_2SO_4	= 10.48 %	NH_3
0.1473 g „	8.9 H_2SO_4	= 10.31 %	NH_3.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung $Ni(CCl_3COO)_2.3NH_3+3$ aq.

Berechnet: 12.00 % Ni, 10.47 % NH_3
Gefunden: 11 85 % Ni, 10.40 % NH_3.

Das Salz wurde an der Luft liegen gelassen, wobei nach etwa 10 Wochen Gewichtskonstanz eintrat. Das vorher hellblaue Produkt war jetzt blafsgrün gefärbt und verwittert. Die Abnahme betrug

[1] Clermont, *Compt. rend.* **74**, 942. 1491; *J.* **1871**, 550; **1872**, 496; **1873**, 535.
[2] Reitzenstein, *Z. anorg. Chem.* **32**, 307.

2 Mol. NH_3 und 3 aq. Demnach hatte es die Zusammensetzung $Ni(CCl_3COO)_2.NH_3$.

0.2904 g Substanz 0.1860 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 14.41 % Ni. Ber.: 14.67 % Ni
0.0621 g „ 1.8 H_2SO_4 = 4.95 % NH_3 „ 4.27 % NH_3.

II. Pyridinverbindungen.

In seiner Arbeit „Über einige Pyridinverbindungen von Metallsalzen organischer Säuren“ beschreibt REITZENSTEIN[1] eine ganze Reihe derartiger Verbindungen, und zwar in der Hauptsache Pyridinadditionsprodukte der Acetate und Chloracetate von Ni, Co, Zn, Cd, Hg, sowie einiger Laktate.

Aufser diesen beschreibt FÖRSTER[2] noch das Kupferacetatpyridin und ferner SEUBERT und RAUTER[3] Kupferoxalatpyridin ($CuC_2O_4.2C_5H_5N$).

Auch hier fanden bisher ebenso wie beim Ammoniak die Metallsalze der Ameisensäure überhaupt keine Berücksichtigung.

Im folgenden sind die bisher beschriebenen Additionsverbindungen zum Teil nachgeprüft, und es wurde versucht einige Lücken auszufüllen. Neu hinzu kommen einige Kupferverbindungen der Essigsäure und Chloressigsäure sowie die Formiate des Cu, Zn, Cd, Ni und Co.

Die Darstellung geschah analog den Ammoniakverbindungen durch Auflösen der gepulverten Salze in Pyridin.

Kupferformiatpyridin.

Das ameisensaure *K*upfer (4 aq) löste sich leicht bei Siedehitze mit tiefblauer Farbe in überschüssigem Pyridin. Aus der heifsfiltrierten Lösung kristallisierten beim Erkalten sofort hellblaue Nadeln aus, die schnell auf Ton abgepreſst und nochmals zwischen Fliefspapier getrocknet wurden. Das Produkt besafs starken Pyridingeruch und war in kaltem Wasser ziemlich leicht mit blaugrüner Farbe löslich. Beim Erwärmen, besonders beim Kochen dieser Lösung trat Zersetzung ein, und es machte sich ein intensiver Pyridingeruch bemerkbar. In 98 % Alkohol war die Substanz nur schwer unter geringer Trübung mit blauer Farbe löslich; bei etwa 40° trat auch hier bereits starke Zersetzung ein. Chloroform löste die Verbindung

[1] *Z. anorg. Chem.* **32**, 298—318.
[2] *Ber.* **25**, 3420 ff.
[3] *Ber.* **25**, 2825.

ziemlich leicht mit hellsmaragdgrüner Farbe, ohne dafs selbst bei starkem Kochen Zersetzung eintrat. Bei 103° schmilzt die Substanz zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen rotbraun wurde, und aus der sich dann metallisches Kupfer abschied.

0.3394 g Substanz 0.1072 g CuCNS = 16.50 % Cu
0.4210 g „ 0.1340 g CuCNS = 16.63 % Cu
0.2128 g „ 16.3 H_2SO_4 = 60.58 % Pyr.[1]
0.1882 g „ 14.3 H_2SO_4 = 60.10 % Pyr.

Hieraus berechnet sich ein Salz: $Cu(HCOO)_2.3Pyr.$

Berechnet: 16.26 % Cu, 60.68 % Pyr.
Gefunden: 16.57 % Cu, 60.34 % Pyr.

Nach etwa zehnwöchentlichem Stehen an der Luft trat ungefähre Gewichtskonstanz ein. Äufserlich war keine Veränderung der Substanz wahrnehmbar, beim Kochen der leicht erhältlichen wässerigen Lösung entwickelte sich reichlich Pyridin und es fiel ein körniger, hellblauer Niederschlag aus. Mit NaOH gab das Salz einen hellblauen Niederschlag, der sich anfänglich beim Erwärmen wieder löste; bei weiterem Kochen schied sich dann unter starker Pyridinabgabe schwarzbraunes Kupferoxyd aus.

0.2305 g Substanz 0.0842 g CuCNS = 19.09 % Cu
0.1503 g „ 10.2 H_2SO_4 = 53.67 % Pyr.

Für eine Verbindung $Cu(HCOO)_2.2Pyr.$

Berechnet: Cu = 20.38 %, Pyr. = 50.70 %
Gefunden: Cu = 19.09 %, Pyr. = 53.67 %.

Kupferacetatpyridin.

Aus der tiefblauen Lösung des feingepulverten essigsauren Kupfers in heifsem, überschüssigem Pyridin fiel beim Erkalten zunächst ein hellgrünes Kristallpulver aus. Dieses mit I bezeichnete Produkt hatte die Zusammensetzung: $Cu(CH_3COO_2).5Pyr.$

Aus der nur wenig eingeengten Mutterlauge, die in einer Pyridinatmosphäre über NaOH erkalten gelassen wurde, kristallisierten nach kurzer Zeit dunkelblauviolette rhombische Kristallplättchen aus (II). Diese wurden ebenfalls schnell getrocknet und zeigten die

[1] Unter „Pyr." ist C_5H_5N zu verstehen.

Formel: $Cu(CH_3COO)_2.6\,Pyr.$, entsprach also dem WERNERschen Maximaltypus MeX_2 6 Pyr., während die übrigen Formiate meist zum Typus $MeX_2.3\,Pyr.$ gehörten.

Salz I war in Wasser mit anfänglich hellgrüner, dann blau werdender Farbe schwer löslich. Beim Erwärmen trat Zersetzung unter Ausfällung von CuO ein; dieselben Erscheinungen zeigt Salz II. In Chloroform waren beide Produkte leicht mit smaragdgrüner Farbe löslich. Salz II wird bei 65° ebenfalls hellgrün und beide Produkte schmelzen bei 220° zu einer grauschwarzen Masse.

I. 0.4210 g Substanz 0.0894 g CuCNS = 11.10 % Cu
0.3825 g „ 0.0817 g CuCNS = 11.17 % Cu
0.0855 g „ 7.4 H_2SO_4 = 68.45 % Pyr.
0.0987 g „ 8.4 H_2SO_4 = 68.51 % Pyr.

Berechnet: 11.02 % Cu, 68.54 % Pyr.
Gefunden: 11.14 % Cu, 68.48 % Pyr.

II. 0.3900 g Substanz 0.0728 g CuCNS = 9.76 % Cu
0.4027 g „ 0.0757 g CuCNS = 9.80 % Cu
0.1180 g „ 10.8 H_2SO_4 = 72.39 % Pyr.
0.1238 g „ 11.3 H_2SO_4 = 72.21 % Pyr.

Berechnet: 9.69 % Cu, 72.34 % Pyr.
Gefunden: 9.78 % Cu, 72.30 % Pyr.

Kupfermonochloracetatpyridin.

Zunächst wurde das grüne monochloressigsaure Kupfer in heifsem, überschüssigem Pyridin gelöst und die Lösung heifs filtriert. Beim Erkalten schieden sich schnell aus dem dunkelgrünen Filtrate feine hellgrüne Nädelchen aus, die nach dem Trocknen sofort analysiert wurden. Die Resultate waren wenig befriedigend; nach denselben hätte eine Tripyridinverbindung vorliegen können (gefunden: 45.70 % Pyr.); ber. für $Cu(CH_2ClCOO)_2.3\,Pyr. + 2\,aq$: Cu = 12.13 %; 45.38 % Pyr., allein der für Cu gefundene Wert betrug das $1^1/_2$ fache der für obige Verbindung berechneten Zahl (gefunden: 19.98 % Cu; berechnet für $Cu[CH_2ClCOO]_2.Pyr.$: Cu = 19.27 %). Das gefundene Produkt war leicht mit dunkelgrüner Farbe in Wasser löslich.

Ein anderes Salz wurde erhalten, als das Kupfermonochloracetat in der Kälte in Alkohol gelöst wurde. Beim Schütteln dieser Lösung erstarrte dieselbe plötzlich zu blaugrünem Pulver, das auf Zufügen von Pyridin unter geringer Erwärmung mit tiefblauer Farbe

in Lösung ging. Nach dem Filtrieren fielen daraus schnell ultramarinblaue Kristallnädelchen aus. Die Analysen identifizierten dieses Produkt als $Cu(CH_2ClCOO)_2.2Pyr. + 2aq.$ Mit H_2O, Alkohol und Äther gab es leicht auch beim Kochen klarbleibende, blaugrüne bzw. hellblaue Lösungen. Schmelzp. 107°.

0.3930 g	Substanz	0.1070 g CuCNS	= 14.13 % Cu
0.4203 g	„	0.1154 g CuCNS	= 14.35 % Cu
0.0920 g	„	4.1 H_2SO_4	= 35.25 % Pyr.
0.1720 g	„	7.6 H_2SO_4	= 34.95 % Pyr.

Berechnet: 14.29 % Cu, 25.54 % Pyr.
Gefunden: 14.29 % Cu, 35.10 % Pyr.

Trichlorkupferacetatpyridin.

Eine gesättigte alkoholische Lösung des trichloressigsauren Kupfers erwärmte sich stark auf Zusatz von Pyridin. Aus der filtrierten hellblauen Lösung kristallisierten sofort himmelblaue Nädelchen aus, die nach dem Trocknen ebenfalls starken Pyridingeruch besafsen. In Wasser sowie in Alkohol waren sie mit hellblauer, in Chloroform mit dunkelblauer Farbe leicht unzersetzt löslich. Bei starkem Erwärmen mit Pyridin, besonders beim Sieden, wird die Lösung schmutzig-dunkelgrün und es scheidet sich teils ein blaugraues, teils ein dunkelgrünes Zersetzungsprodukt aus. Schmelzp. 92—93°.

0.4150 g	Substanz	0.0685 g CuCNS	= 8.63 % Cu
0.3650 g	„	0.0595 g CuCNS	= 8.52 % Cu
0.1470 g	„	7.9 H_2SO_4	= 42.50 % Pyr.
0.1235 g	„	6.6 H_2SO_4	= 42.27 % Pyr.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung:

$$Cu(CCl_3COO)_2.4Pyr. + 2aq.$$

Berechnet: 8.58 % Cu, 42.69 % Pyr.
Gefunden: 8.57 % Cu, 42.39 % Pyr.

Zinkformiatpyridin.

Aus der in Siedehitze gesättigten Lösung von ameisensaurem Zink in Pyridin wurde nach dem Filtrieren mit einem Heifswassertrichter ein dicker Sirup erhalten, der beim Rühren mit einem Glasstabe zu einer weifsen Kristallmasse erstarrte. Diese wurde zer-

kleinert, mehrmals mit Äther gewaschen, sodann schnell getrocknet und analysiert. Das Salz riecht stark nach Pyridin und gibt dieses beim Stehen an der Luft ziemlich schnell, vollständig aber bei nur schwachem Erhitzen ab. Mit Wasser und Alkohol leicht zersetzlich, war es in Äther und Chloroform unlöslich. Bei etwa 55° schmilzt das Produkt zu einer milchigen Flüssigkeit, die bei 57° klar wurde.

0.4213 g Substanz 0.1113 g ZnO = 20.90 % Zn
0.3964 g „ 0.1038 g ZnO = 21.03 % Zn
0.3261 g „ 20.7 H_2SO_4 = 50.29 % Pyr.
0.3573 g „ 22.8 H_2SO_4 = 50.47 % Pyr.
0.2134 g „ 13.6 H_2SO_4 = 50.29 % Pyr.

Demnach hat das Additionsprodukt die Zusammensetzung:

$$Zn(HCOO)_2 . 2\,Pyr.$$

Berechnet: 20.83 % Zn, 50.38 % Pyr.
Gefunden: 20.97 % Zn, 50.38 % Pyr.

Bereits nach etwa 4 Wochen trat ungefähre Gewichtkonstanz ein. Das Salz hatte ein schwach verwittertes Aussehen und besafs kaum merklichen Geruch. Die leicht erhältliche wässerige Lösung blieb auch beim Kochen klar; NaOH bewirkte auch beim Kochen keine Fällung.

0.3972 g Substanz 0.1630 g ZnO = 32.97 % Zn
0.1537 g „ 4.4 H_2SO_4 = 22.64 % Pyr.

Das vorliegende Produkt hatte also die ungefähre Zusammensetzung: $Zn(HCOO)_2 . {}^1/_2$ Pyr.

Berechnet: 33.54 % Zn, 20.33 % Pyr.
Gefunden: 32.97 % Zn, 22.64 % Pyr.,

während einem Produkte von der Zusammensetzung $Zn(HCOO)_2$. Pyr.: 28.04 % Zn und 33.61 % Pyr. entsprechen würde.

Zinkacetatpyridin.

Ebensolche Schwierigkeiten wie das Ammoniakadditionsprodukt des essigsauren Zinkes, bereitete auch die Darstellung des Pyridinsalzes. Auch Reitzenstein[1] erhielt bei dem Versuche, wasser-

[1] *Z. anorg. Chem.* **32**, 309—310.

haltiges Zinkacetat mit Pyridin zu paaren, ganz ungenaue Resultate. Er führt dies auf die schnelle Abgabe des Pyridins zurück. REITZENSTEIN löste kristallisiertes Zinkacetat in überschüssigem Pyridin in der Kälte auf und erwärmte zur Lösung der letzten Anteile fester Substanz schwach. Nach achttägigem Stehen konstatierte er nur eine schwache Trübung, filtrierte von letzterer ab und dunstete das Filtrat im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure ein. Den nach einigen Tagen kristallisierten Rückstand preſste er ab und wusch ihn reichlich mit absolutem Äther. Er erhielt ein stark nach Pyridin riechendes Produkt und gibt dafür folgende Analysenzahlen an. 1. 8.24 % Zn. 2. 10.83 % Zn. 3. 12.10 % Zn. Die Stickstoff- bzw. Pyridinwerte fehlen.

Wir sättigten heiſses Pyridin mit wasserhaltigem Zinkacetat, filtrierten und lieſsen stehen. Nach etwa 10 Tagen zeigten sich in der sirupösen Flüssigkeit die ersten Kristalle und dann schritt die Kristallisation sehr schnell fort. Das erhaltene Produkt wurde auf Ton abgepreſst und mehrmals mit absolutem Äther gewaschen. Es bildete wasserklare Nädelchen, die starken Pyridingeruch besaſsen und die gleichen Reaktionen wie das Anlagerungsprodukt des ameisensauren Zinkes mit Pyridin zeigten. Eine sofort vorgenommene Analyse lieferte ebenso wie eine zweite, nach 14tägigem Stehen der Substanz an der Luft vorgenommene, unbefriedigende Werte.

Nach weiteren 6 Wochen waren die Nädelchen wenig verwittert and besaſsen nur noch schwachen Geruch nach Pyridin. In kaltem Wasser und auch beim Kochen entstand nur geringe Trübung. Natronlauge rief keine Fällung hervor. Eine nunmehrige Analyse ergab: 14.78 % Zn und 66.30 % Pyr. Ein Produkt Zinkacetat.4Pyr. würde verlangen 13.08 % Zn, 63.27 % Pyr.

Bessere Resultate fand REITZENSTEIN bei Verwendung von wasserfreiem Zinkacetat. Er erhielt auf diese Weise eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung $Zn(CH_3COO)_2.2Pyr$. Das von ihm mit wasserhaltigem Zinkacetat erhaltene Produkt zeigte, nachdem es einige Tage über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt war, einen Stickstoffgehalt, der auf eine Verbindung mit 1 Pyr. schlieſsen lieſs. Auch hier fehlt die Zinkbestimmung.

Cadmiumformiatpyridin.

Die Lösung des ameisensauren Cadmiums in Pyridin gab beim Erkalten einen Kristallbrei (Nädelchen), der aus verdünntem Alkohol nicht unzersetzt umkristallisierbar war (sandiges Pulver). Die erhaltenen

Nädelchen wurden auf Ton abgepreſst, mehrmals mit absolutem Äther gewaschen und nochmals zwischen Fliefspapier getrocknet. Sie besafsen starken Pyridingeruch und waren in kaltem und heifsem Wasser leicht löslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung wurde reichlich Pyridin frei, ohne dafs sonstige Zersetzung eintrat. In kaltem Alkohol war das Salz kaum löslich; die Lösung trübte sich wenig und zersetzte sich beim Kochen vollständig. Schmelzp. 94° (klare Flüssigkeit).

0.3254 g Substanz 0.1544 g $CdSO_4$ = 25.58 % Cd
0.4131 g „ 0.1969 g $CdSO_4$ = 25.70 % Cd
0.1502 g „ 10.2 H_2SO_4 = 53.71 % Pyr.
0.8418 g „ 57.3 H_2SO_4 = 53.83 % Pyr.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung: $Cd(HCOO)_2.3Pyr.$

Berechnet: 25.54 % Cd, 53.93 % Pyr.
Gefunden: 25.64 % Cd, 53.77 % Pyr.

Nach etwa 12 Wochen besafs das Salz noch ziemlich starken Pyridingeruch; die verwitterten Kristalle zeigten die gleichen Reaktionen wie vorher: NaOH bewirkte einen Niederschlag, der sich auch im Überschufs des Fällungsmittels nicht löste. Schmelzp. 94°.

0.4523 g Substanz 0.2474 g $CdSO_4$ = 29.49 % Cd
0.4468 g „ 26.5 H_2SO_4 = 46.91 % Pyr.

Für $Cd(HCOO)_2.2Pyr.$ wurde

Berechnet: 31.22 % Cd
Gefunden: 43.94 % Pyr.

Nickelformiatpyridin.

Aus der Lösung des Nickelformiats in heifsem, überschüssigem Pyridin fiel beim Erkalten ein blafsgrünes Kristallpulver aus. In kaltem Wasser und Alkohol war es schwer löslich und zersetzte sich beim Kochen unter Ausscheidung von $Ni(OH)_2$. Äther und Chloroform lösten es nicht. Bei ca. 200° trat Entfärbung ein, das Salz wurde bräunlich und bei 210° schwarz, ohne vorher geschmolzen zu sein.

0.4550 g Substanz 0.3157 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 15.61 % Ni
0.3980 g „ 0.2724 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 15.40 % Ni
0.1391 g „ 10.9 H_2SO_4 = 61.97 % Pyr.
0.1526 g „ 11.9 H_2SO_4 = 61.68 % Pyr.

Demnach ist die Zusammensetzung: $Ni(HCOO)_2.3\,Pyr.$

Berechnet: 15.21 % Ni, 61.49 % Pyr.
Gefunden: 15.51 % Ni, 61.83 % Pyr.

Diese Verbindung zersetzte sich an der Luft nur sehr langsam, und ihr Gewicht war nach 10—12 Wochen noch nicht konstant geworden. Das Produkt zeigte etwas hellere Grünfärbung, war wenig verwittert und besafs nur schwachen Geruch. Es zeigte im wesentlichen dieselben Reaktionen wie das soeben beschriebene Tripyridinprodukt. Die gefundenen Analysenzahlen deuten auf eine Phase: $Ni(HCOO)_2.2^1/_2$ Pyr. hin.

0.2917 g Substanz 0.1340 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 17.42 % Ni
0.2728 g „ 19.6 H_2SO_4 = 56.82 % Pyr.

Berechnet: 16.97 % Ni
Gefunden: 57.14 % Pyr.

Ein Dipyridinsalz würde verlangen: 19.12 % Ni, 51.52 % Pyr.

Kobaltformiatpyridin.

Dieses Additionsprodukt wurde ähnlich wie das entsprechende Nickelsalz als blafsrosa gefärbtes Kristallpulver erhalten. Es besafs starken Pyridingeruch und löste sich unzersetzt in kaltem und heifsem Wasser klar auf, ohne dafs beim Kochen dieser Lösung Trübung eintrat. Äther und Chloroform lösten es nicht, NaOH fällte beim Kochen braunes Kobaltoxyd. Bei 115° schmolz die Substanz zu einer rotvioletten Flüssigkeit. Eine sofort vorgenommene Analyse kennzeichnete die Verbindung als ein Tripyridinsalz: $Co(HCOO)_2.3\,Pyr.$

0.2111 g Substanz 0.0888 g $CoSO_4$ = 16.00 % Co
0.2034 g „ 15.5 H_2SO_4 = 60.27 % Pyr.

Berechnet: 15.28 % Co.
Gefunden: 61.40 % Pyr.

Nach sechswöchentlichem Stehen an der Luft zeigte die Substanz eine verhältnismäfsig geringe Gewichtsabnahme und war äufserlich bis auf eine geringe Verblassung unverändert geblieben.

0.3474 g Substanz 0.1580 g $CoSO_4$ = 17.30 % Co
0.2134 g „ 15.1 H_2SO_4 = 55.96 % Pyr.

Eine nach 12 Wochen vorgenommene Analyse ergab eine Abnahme von 1 Mol. Pyr. Die Substanz war verblafst, besafs nur noch

ganz schwachen Pyridingeruch und zeigte dieselben Reaktionen wie die Tripyridinverbindung.

0.2638 g Substanz 0.1372 g $CoSO_4$ = 19.78 % Co
0.1215 g „ 7.7 H_2SO_4 = 50.13 % Pyr.

Berechnet: 19.22 % Co
Gefunden: 51.52 % Pyr.

für eine Verbindung $Co(HCOO)_2.2$ Pyr.

Aus den obigen Ausführungen geht hervor, dafs der Typus $MeX_2.3$ Pyr. bei den Formiaten am häufigsten auftritt, was unbedingt auf den Einflufs des Formylrestes zurückzuführen ist.

III. Phenylhydrazinverbindungen.

Von Moitessier[1] sind bereits früher einige Verbindungen der Acetate mit Phenylhydrazin dargestellt worden, aufser zahlreichen anorganischen Additionsprodukten. Die von diesem Forscher untersuchten Additionsverbindungen der Acetate sind in der am Schlusse beigefügten Tabelle mit aufgeführt.

Zur Vervollständigung seiner Angaben wurden die im folgenden beschriebenen Verbindungen dargestellt. Die erhaltenen Produkte sind wenig beständig und nehmen schnell eine schmutzigbraune Färbung an, eine Erscheinung, die bei fast allen Phenylhydrazinverbindungen beobachtet wurde.

Zinkformiatphenylhydrazin.

Ameisensaures Zink löste sich leicht in überschüssigem Phenylhydrazin auf. Beim Erwärmen wird die Lösung rotbraun, und nach geringer Einengung auf dem Wasserbade fiel ein anfänglich weifses kristallinisches Pulver aus, das sich schnell bräunte und später braunschwarz wurde. In kaltem H_2O war das Produkt nur wenig löslich, besser beim Erwärmen, während beim Kochen geringe Zersetzung eintrat. Alkohol zeigte ähnliches Verhalten, jedoch trat beim Kochen der Lösung starke Zersetzung ein. Äther und Chloroform lösten die Substanz nicht. Schmelzp. 110°.

0.3618 g Substanz 0.0808 g ZnO = 17.94 % Zn[2]
0.3135 g „ 0.0703 g ZnO = 18.02 % Zn.

[1] *Compt. rend.* **1897** II, 611.

[2] Die Analysen wurden bei sämtlichen folgenden Verbindungen sofort nach der Darstellung des Produktes vorgenommen.

Demnach ist die Formel: $Zn(HCOO)_2.2C_6H_5.NH.NH_2$.[1]

Cadmiumformiatphenylhydrazin.

Analog der Darstellung der Zinkverbindung wurde ein Cadmiumsalz in Form weifser Kristallschuppen erhalten, die sich nur langsam bräunten und erst nach mehreren Wochen hellbraune Färbung angenommen hatten. Wasser löste sie in der Kälte nur schwer, dagegen beim Erwärmen und Sieden ziemlich leicht ohne Zersetzung; Alkohol und Äther dagegen nicht; die Lösungsmittel färbten sich bräunlich. Schmelzp. 128°.

Das Salz wurde $3^1/_2$ Stunden lang auf etwa 140° erhitzt, dabei zersetzte sich die Substanz zu einer rotbraunen Masse unter Abgabe sämtlichen Phenylhydrazins.

0.2825 g Substanz 0.1887 g $CdSO_4$ = 36.01 % Cd
0.5812 g „ 0.1874 g $CdSO_4$ = 35.93 % Cd.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung: $Cd(HCOO)_2$. 1 Phen.

Berechnet: 36.14 % Cd
Gefunden: 35.97 % Cd.

Nickelformiatphenylhydrazin.

In einer alkoholischen Phenylhydrazinlösung löste sich ameisensaures Nickel leicht mit dunkelgrüner Farbe. Schon beim Lösen in der Kälte schied sich ein hellblauer amorpher Körper aus, und daneben ein grünes Produkt, die beide jedoch nicht getrennt zu erhalten waren und deshalb von der überstehenden Lösung abfiltriert wurden.

Beim Erwärmen des Filtrates trat eine sehr lebhafte Gasentwickelung auf und plötzlich erstarrte die Flüssigkeit zu einer hellblaugrünen amorphen Masse. Diese wurde abgesaugt und getrocknet und färbte sich dabei zunächst gelbgrün und dann schnell braunoliv. In kaltem und warmem Wasser war das Produkt kaum löslich, beim Kochen sowie in Alkohol und Äther löste es sich nur wenig mit gelbgrüner Farbe.

Bis etwa 240° blieb das Salz äufserlich unverändert, wird dann schwarz bei 250° und sintert dann, ohne zu schmelzen. Bei nur schwachem Erwärmen im Reagenzglase spaltet die Verbindung deutlich Wassertröpfchen ab.

---

[1] Als Abkürzung für diese Formel wird im folgenden „Phen." geschrieben.

0.4545 g Substanz 0.3860 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 19.11 % Ni
0.5235 g „ 0.4425 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 19.02 % Ni.

Für $Ni(HCOO)_2$.1 Phen. + 3 aq wurde

Berechnet: 18.87 % Ni
Gefunden: 19.07 % Ni

Bei einem zweiten Versuche wurde das blaue Salz erhalten. Beim Trocknen desselben auf Ton im Exsikkator über NaOH bildeten sich reichlich Dämpfe. Als man das inzwischen grün gewordene voluminöse Produkt auf Papier brachte, erhitzte es sich ganz beträchtlich unter Phen.-Abspaltung. Es färbte sich dabei grau und es gelang nicht, das blaue Salz unzersetzt in trocknem Zustande zur Analyse zu bringen. Wahrscheinlich handelt es sich bei der blauen Verbindung um eine Di-Verbindung, während das grüne Produkt eine Monoverbindung darstellte.

Nickelacetatphenylhydrazin.[1]

Verfasser verfuhr analog wie bei dem ameisensauren Nickel und erhielt zunächst einen feinen kristallinischen hellblauen Körper, der schnell grün und später rotbraun wurde. Von diesem Produkte wurde abfiltriert. Das Filtrat spaltete einen hellgrünen Körper ab, der schnell eine schmutziggrüne Farbe annahm. Die Lösungserscheinungen sind dieselben wie die des vorigen Produktes.

Bei etwa 150° sintert die Masse und schmilzt bei 185°.

0.2325 g Substanz 0.1200 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 11.61 % Ni
0.2800 g „ 0.1450 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ = 11.65 % Ni.

Ber. wurde für eine Verbindung: $Ni(CH_3COO)_2$.3 Phen. 11.71 % Ni
Gef.: 11.63 % Ni.

Bei 3 stündigem Erhitzen auf 160° verlor die Substanz 63.89 % ihres Gewichtes (konstant). Der berechnete Phen-Gehalt beträgt 64.79 %.

Die Angaben Moitessiers wurden hierdurch bestätigt.

Kobaltformiatphenylhydrazin.

In ätherischer Phen.-Lösung erfolgte zunächst beim schwachen Erwärmen leicht Lösung des ameisensauren Kobalts mit rosa-, dann schnell rotbraun werdender Farbe. Nachdem die letzten festen

[1] Moitessier, *Compt. rend.* **124.**

Anteile in Lösung gegangen waren, fiel sofort ein schmutzigrot aussehendes Produkt aus, das nach dem Absaugen schnell auf Ton abgepreſst, blaſsrosa Farbe besaſs, die aber schnell schmutzig wurde und scheinbar leicht Phen. abgab. In Wasser war es beim Kochen leicht unzersetzt löslich. Alkohol und Äther lösen das Salz auch beim Erwärmen nur wenig. Chloroform entzieht ihm scheinbar das Phenylhydrazin und es bleibt ein rosafarbiges Kobaltsalz ($Co[HCOO]_2$) ungelöst in der darüber stehenden braunen Flüssigkeit. Natriumphosphat gab in der Hitze einen blauvioletten Niederschlag, der sich beim Abkühlen wieder löste.

Schmelzp. 170—172° (unscharf).

Während der gröſste Teil der angelagerten Base sehr leicht beim Erhitzen auf 120° sich abspaltete, hafteten die letzten Anteile sehr fest an dem Metallsalz, so daſs selbst nach 3stündigem Erhitzen der Substanz auf etwa 150° noch nicht alles Phenylhydrazin ausgetrieben war.

0.2047 g Substanz 0.0920 g $CoSO_4$ [1] = 17.10 % Co
0.3400 g „ 0.0795 g $CoSO_4$ = 17.79 % Co.

Für die Verbindung $Co(HCOO)_2 . 2\,Phen.$ wurde

Berechnet: 16.16 % Co
Gefunden: 17.45 % Co. [2]

Kobaltacetatphenylhydrazin.[3]

Fein gepulvertes Kobaltacetat wurde in ätherischer Phenylhydrazinlösung unter geringer Erwärmung eingetragen. Nach Auflösung der letzten Anteile fester Substanz wurde die Wärmezufuhr unterbrochen. Kurz darauf trat Erstarren der Lösung ein, und nach dem Absaugen des überschüssigen Phenylhydrazins und Abpressen auf Ton erhielt man ein rosafarbiges Pulver, das stark rauchte und schnell schmutziggelbrosa wurde. Es war in Wasser auch beim Kochen nicht oder nur wenig löslich. Äther entzog ihm scheinbar das angelagerte Phenylhydrazin. Beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz zeigten 0.3320 g angewandter Substanz folgende Gewichtsabnahmen in Prozenten:

[1] Als $Co(OH)_3$ gefällt.

[2] Der etwas zu hohe Kobaltwert ist wohl auf Phen.-Verlust zurückzuführen (siehe oben).

[3] Siehe Moitessier.

122°	($3^1/_2$ Stde.):	0.1855 g	Verlust = 55.87 %
125°	(+1 „):	0.1890 g	„ = 56.93 %
140°	(+2 „):	0.1940 g	„ = 58.43 %
160°	(+3 „):	0.2290 g	„ = 68.98 % (konstant).

Die Abgabe der angelagerten Base erfolgte also auch hier anfänglich ziemlich schnell, während die letzten Anteile nur langsam ausgetrieben wurden. Der berechnete Gehalt an Phenylhdrazin betrug 70.95 % für ein Salz von der Zusammensetzung

$$Co(CH_3COO)_2 . 4\,Phen.$$

0.3160 g	Substanz	0.0850 g	$CoSO_4$ = 10.23 % Co[1]
0.4245 g	„	0.1100 g	$CoSO_4$ = 9.86 % Co.

Berechnet: 9.67 % Co
Gefunden: 10.05 Co.[2]

Das von Moitessier dargestellte Kobaltacetatdiphenylhydrazin wurde nicht erhalten.

Kobaltmonochloracetatphenylhydrazin.

Eine wässerige Lösung von Monochloressigsäure wurde mit der berechneten Menge Kobaltkarbonat neutralisiert und die Lösung vorsichtig zur Sirupdicke eingedampft. Dieser Sirup, der eine Lösung des monochloressigsauren Kobalts darstellte, wurde mit ätherischem Phenylhydrazin versetzt. Beim Erwärmen der Lösung fiel zunächst ein rosafarbiges schwammiges Produkt aus, das nach dem Absaugen schnell auf einer Tonplatte getrocknet wurde (I).

Die rote Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade wenig eingedampft und lieferte nach dem Erkalten im Exsikkator wiederum ein amorphes Produkt (II), das sich wie die übrigen Phenylhydrazinadditionsprodukte ebenfalls schnell bräunte.

Beim Erhitzen wurden beide Produkte bei 150° graugrün, bei 200° dunkelgrün und schmolzen bei 240°. Beide Salze waren in Wasser fast unlöslich und Äther entzog der Substanz wiederum Phenylhydrazin. Natriumphosphat gab erst beim Erhitzen einen Niederschlag. Die Kobaltbestimmung ergab bei beiden Salzen die gleichen Werte.

I.	0.2175 g	Substanz	0.0590 g	$CoSO_4$ = 10.32 % Co
	0.3455 g	„	0.0850 g	$CoSO_4$ = 10.46 % Co.

[1] Als $Co(OH)_3$ gefällt.

[2] Auch hier ist der zu hohe Kobaltwert auf den anfänglichen Verlust an Phen. zurückzuführen.

I a. Tabelle der Additionsverbindungen der Formiate von Cu, Zn, Cd und Ni mit Ammoniak.

Name	Formel	Löslichkeit[1]	Beständigkeit	Schmelzpunkt in °	Farbe	Autor
Kupferformiatammoniak	$Cu(HCOO)_2.3\,NH_3$	Zersetzung	zieml. best.	154	ultramarinbl.	Verfasser
Zinkformiatammoniak	$Zn(HCOO)_2.2^1/_2\,NH_3$	„	„	126	farblos	„
Cadmiumformiatammoniak	$Cd(HCOO)_2.3\,NH_3 + 3\,aq$	„	unbeständig	70	„	„
„	$Cd(HCOO)_2.2\,NH_3 + 2\,aq$	„	zieml. best.	70	„	„
Nickelformiatammoniak	$Ni(HCOO)_2.4\,NH_3 + 2\,aq$	„	unbeständig	—	dunkelblau	„
„	$Ni(HCOO)_2.3\,NH_3 + 1\,aq$	„	„	—	hellblau	„
„	$Ni(HCOO)_2.3\,NH_3 + 2\,aq$	„	„	—	„	„
„	$Ni(HCOO)_2.2\,NH_3$	„	zieml. best.	—	hellgrün	„

I b. Tabelle der Additionsverbindungen der Acetate und Chloracetate von Cu, Zn, Cd, Ni und Hg mit Ammoniak.

Kupferacetatammoniak	$Cu(CH_3COO)_2.2\,NH_3 + 2\,aq$	wenig löslich	wenig best.		blau	Schiff, Förster
„	$Cu(CH_3COO)_2.2\,NH_3$		zieml. best.		violett	Förster
Kupfermonochloracetatammoniak	$Cu(CH_2ClCOO)_2.2\,NH_3 + 1\,aq$	schwer löslich	unbeständig	180	hellblau	Verfasser
„	$Cu(CH_2ClCOO)_2.1^1/_2\,NH_3 + aq$	„	zieml. best.	180	dunkelblau	„
Kupfertrichloracetatammoniak	$Cu(CCl_3COO)_2.5\,NH_3$	leicht löslich	unbeständig	98	dunkelblau-violett	„
„	$Cu(CCl_3COO)_2.3\,NH_3$	Zersetzung	zieml. best.	98	blau	„
Zinkacetatammoniak	$Zn(CH_3COO)_2.6\,NH_3 + 5\,aq$	„	unbeständig	143	farblos	„
„	$Zn(CH_3COO)_2.5\,NH_3 + 6\,aq$	„	zieml. best.	143	„	„
„	$Zn(CH_3COO)_2.NH_3 + aq$	„	—	—	—	Lutschak
Cadmiumacetatammoniak	$Cd(CH_3COO)_2.4\,NH_3$	„	unbeständig	141	farblos	Verfasser
„	$Cd(CH_3COO)_2.3\,NH_3$	„	zieml. best.	141	„	„
Nickelacetatammoniak	$Ni(CH_3COO)_2.2\,NH_3$	„	unbeständig	—	hellgrün	„
Nickeltrichloracetatammoniak	$Ni(CCl_3COO)_2.3\,NH_3 + 3\,aq$	„	„	—	hellblau	„
„	$Ni(CCl_3COO)_2.NH_3$	„	zieml. best.	—	blaugrün	„
Quecksilberacetatammoniak	$Hg(CH_3COO)_2.2\,NH_3 + aq$					Hirzel

[1] In sämtlichen Tabellen bezogen auf kaltes Wasser.

II a. Tabelle der Additionsverbindungen der Formiate von Cu, Zn, Cd, Ni und Co mit Pyridin.

Name	Formel	Löslichkeit	Beständigkeit	Schmelzpunkt in °	Farbe	Autor
Kupferformiatpyridin	$Cu(HCOO)_2.3\,C_5H_5N$	ziemlich leicht löslich	unbeständig	103	hellblau	Verfasser
„	$Cu(HCOO)_2.2\,C_5H_5N$	„	zieml. best.	103	„	„
Zinkformiatpyridin	$Zn(HCOO)_2.2\,H_5H_5N$	Zersetzung	unbeständig	55	farblos	„]
[„	$Zn(HCOO)_2.{}^1/_2\,C_5H_5N$	„	„		„	„
Cadmiumformiatpyridin	$Cd(HCOO)_2.3\,C_5H_5N$	leicht löslich	„	94	„	„
„	$Cd(HCOO)_2.2\,C_5H_5N$	„	zieml. best.		„	„
Nickelformiatpyridin	$Ni(HCOO)_2.3\,C_5H_5N$	schwer lösl.	unbeständig	—	blafsgrün	„]
[„	$Ni(HCOO)_2.2^1/_2\,C_5H_5N$	„	„		hellgrün	„
Kobaltformiatpyridin	$Co(HCOO)_2.3\,C_5H_5N$	„	„	115	rosa	„
„	$Co(HCOO)_2.2\,C_5H_5N$	„	„		mattrosa	„

II b. Tabelle der Additionsverbindungen der Acetate von Cu, Zn, Cd, Ni und Co mit Pyridin.

Kupferacetatpyridin	$Cu(CH_3COO)_2.6\,C_5H_5N$	schwer löslich	zieml. unbeständig	220	dunkelblauviolett	Verfasser
„	$Cu(CH_3COO)_2.5\,C_5H_5N$	„	„	220	hellgrün	„
„	$Cu(CH_3COO)_2.4\,C_5H_5N$	leicht löslich	unbeständig		blau	Förster
„	$Cu(CH_3COO)_2.C_5H_5N$	schwer lösl.	beständig		smaragdgrün	Förster
Zinkacetatpyridin	$Zn(CH_3COO)_2.4\,C_5H_5N(?)$	Zersetzung	unbeständig		farblos	Reitzenstein
„	$Zn(CH_3COO)_2.2\,C_5H_5N$	—	—	—	„	Verfasser Reitzenstein
„	$Zn(CH_3COO)_2.C_5H_5N$	—	—	—		„
Cadmiumacetatpyridin	$Cd(CH_3COO)_2.3\,C_5H_5N$	—	unbeständig	—	weifs	„
Nickelacetatpyridin	$Ni(CH_3COO)_2.2\,C_5H_5N$	—	„	145—147	hellblau zart grünstichig	„
Kobaltacetatpyridin	$Co(CH_3COO)_2.2\,C_5H_5N$	geringe Zersetzung	„	112–114	kakaofarben	„

III a. Tabelle der Additionsverbindungen der Formiate von Zn, Cd, Ni und Co mit Phenylhydrazin.

Name	Formel	Löslichkeit	Beständigkeit	Schmelzpunkt in °	Farbe	Autor
Zinkformiatphenylhydrazin	$Zn(HCOO)_2.2C_6H_5.NH.NH_2$	schwer lösl.	unbeständig	110	weifs	Verfasser
Cadmiumformiatphenylhydrazin	$Cd(HCOO)_2.C_6H_5.NH.NH_2$	ziemlich leicht löslich	„	128	„	„
Nickelformiatphenylhydrazin	$Ni(HCOO)_2.C_6H_5NH.NH_2+3aq$	unlöslich	„	—	blaugrün	„
Kobaltformiatphenylhydrazin	$Co(HCOO)_2.2C_6H_5.NH.NH_2$	„	„	170—172	blafsrosa	„

III b. Tabelle der Additionsverbindungen der Formiate und Chloracetate von Zn, Cd, Ni, Co und Mn mit Phenylhydrazin.

Zinkacetatphenylhydrazin	$Zn(CH_3COO)_2.2C_6H_5.NH.NH_2$	schwer lösl.		135		Moitessier
Cadmiumacetatphenylhydrazin	$Cd(CH_3COO)_2.2C_6H_5.NH.NH_2$			121		„
Nickelacetatphenylhydrazin	$Ni(CH_3COO)_2.3C_6H_5.NH.NH_2$	unlöslich	unbeständig	185	grünblau	Moitessier u. Verfasser
Kobaltacetatphenylhydrazin	$Co(CH_3COO)_2.4C_6H_5.NH.NH_2$	sehr schwer löslich	„	112	rosa	Verfasser
„	$Co(CH_3COO)_2.2C_6H_5.NH.NH_2$	leicht löslich		125	violettblau	Moitessier
Kobaltmonochloracetatphenylhydrazin	$Co(CH_2ClCOO)_2.3C_6H_5.NH.NH_2$	kaum löslich	„	240	rosa	Verfasser
Kobalttrichloracetatphenylhydrazin	$Co(CCl_3COO)_2.6C_6H_5.NH.NH_2$	schwer lösl.	„	188	mattrosa	„
Manganacetatphenylhydrazin	$Mn(CH_3COO)_2.2C_6H_5.NH.NH_2$	leicht löslich		97		Moitessier

II. 0.2425 g Substanz 0.0650 g $CoSO_4$ = 10.20 % Co
0.1690 g „ 0.1690 g $CoSO_4$ = 10.69 % Co.

Für $Co(CH_2ClCOO)_2.3$ Phen. wurde

Berechnet: 10.33 % Co
Gefunden: 10.37 % Co.

Kobalttrichloracetatphenylhydrazin.

Eine konzentrierte alkoholische Lösung des Kobaltsalzes der Trichloressigsäure wurde mit Phenylhydrazin versetzt. Unter Wärmeentwickelung schied sich aus der himbeerroten Flüssigkeit sofort ein blafsrosa gefärbtes Salz aus, das sich an der Luft nur langsam bräunte.

In Wasser war es, besonders beim Erwärmen, mit grünlicher Farbe löslich, und die Lösung zersetzte sich nicht beim Kochen. Alkohol und Äther lösten es ziemlich leicht mit bräunlicher Farbe, die einen Stich ins Grüne zeigte. Natriumphosphat rief eine blauviolette Fällung hervor.

Bei etwa 150° wird das Salz dunkelgrün und schmilzt bei 188° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit.

0.3135 g Substanz 0.0480 g $CoSO_4$ = 5.84 % Co
0.4105 g „ 0.0633 g $CoSO_4$ = 5.87 % Co.

Für $Co(CCl_3COO)_2.6$ Phen. wurde

Berechnet: 5.71 % Co
Gefunden: 5.85 % Co.

Um die Übersicht über die früheren und neu beschriebenen Verbindungen zu erleichtern, sind S. 71—73 die tabellarisch zusammengestellten NH_3, C_5H_5N und $C_6H_5NHNH_2$-Verbindungen mit ihren wesentlichen Eigenschaften aufgeführt.

Berlin N., Institut für Zuckerindustrie. (*Leiter Prof. Dr. A. Herzfeld.*)

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1911.

Die Einwirkung von Metalloxyden auf Phosphoroxychlorid, allein und in Gegenwart von gewissen organischen Verbindungen.

Von

Henry Bassett jun. und Hugh Stott Taylor.[1]

Theoretischer Teil.

Apatit [$Ca_3P_2O_8)_3CaF_2$] und Wagnerit ($Mg_3P_2O_8.MgF_2$) sind zwei wichtige Mineralien, deren Formeln gewöhnlich in der angegebenen Weise geschrieben werden unter der Annahme, dafs die Verbindungen zu betrachten sind als komplexe Derivate der Metallfluoride (oder bisweilen der Chloride), in denen das Halogen direkt an Metall gebunden ist.

Für diese Annahme besteht aber nur geringe experimentelle Begründung, und vielleicht ist es wahrscheinlicher, dafs das Halogen in engerer Beziehung zum Phosphor steht.

Die folgende Untersuchung wurde begonnen in der Hoffnung, dafs es durch Herstellung einfacher Chlorophosphate und Bestimmung ihrer Konstitution möglich sein würde, auch die Natur der komplizierteren Halogenverbindungen, wie die obigen sind, aufzuklären.

Wir fanden, dafs beim Vermischen von frisch ausgeglühtem Kalk und frisch destilliertem Phosphoroxychlorid, nachdem das Gemisch eine Zeitlang bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat oder mäfsig gekocht war, sich allmählich eine schön kristallisierte Verbindung bildete, die nach der Analyse $CaO.2POCl_3$ war.

Dies Verhalten ist nicht auf Kalk beschränkt: Magnesia gibt entweder $MgO.2POCl_3$ oder $MgO.3POCl_3$, je nach den Versuchsbedingungen. Wir haben auch gut kristallisierte Verbindungen $MnO.3POCl_3$ und $ZnO.3POCl_3$ erhalten, aber nicht in vollkommen reinem Zustande, wegen verschiedener Schwierigkeiten, auf die wir

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin. — Der gröfste Teil des Versuchsmateriales wird im Journ. of the Chem. Soc. 99 (1911), 1402 veröffentlicht.

alsbald zurückkommen werden. Auch Calciumoxyd gibt unter gewissen Umständen eine Verbindung mit 3 Molekeln $POCl_3$.

Alle übrigen von uns untersuchten Metalloxyde (CdO, CoO, CuO, Cu_2O, HgO, Al_2O_3, Fe_2O_3) reagieren mit Phosphoroxychlorid, aber offenbar nicht in derselben einfachen Weise wie Kalk und Magnesia, und Metallchloride scheinen das Hauptprodukt zu sein. Die Ursache hierfür soll jetzt betrachtet werden.

Wie zu erwarten war, sind diese Verbindungen von $POCl_3$ aufserordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und infolgedessen ergeben die Analysen oft zu niedrige Werte für das Chlor und einen Fehlbetrag, der sich bisweilen auf mehrere Prozente beläuft und nicht vollständig vermieden werden kann.

Nimmt man in solchen Fällen den Fehlbetrag als eine Folge des Ersatzes einer gewissen Chlormenge durch Hydroxyl an, so ergibt sich, dafs das Atomverhältnis des gesamten Chlors zum Phosphor fast genau wie 3 : 1 ist, was natürlich auch bei einer Verbindung von $POCl_3$ notwendig ist.

Nachdem wir festgestellt hatten, dafs $POCl_3$ sich mit gewissen Oxyden zu den erwähnten Verbindungen leicht vereinigt, wurde der Einflufs von Lösungsmitteln auf den Verlauf der Reaktion untersucht.

Man fand, dafs bei Zusatz von Calciumoxyd zu Lösungen von Phosphoroxychlorid in Aceton, Äthylacetat, Methylbenzoat oder Äthylbenzoat, die über Calciumchlorid getrocknet und frisch destilliert waren, eine heftige Reaktion eintrat, die in den beiden ersteren Fällen bis zum Sieden des Lösungsmittels führte.

Hierbei wird etwas Salzsäure entwickelt und der Kalk geht in Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich schöne prismatische Kristalle ab, deren Analysen sehr nahezu auf die Formeln $CaO.P_2O_3Cl_4.2(CH_3COCH_3)$, $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5.O.CO.CH_3)$, $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_6H_5.COOCH_3)$ und $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_6H_5.COOC_2H_5)$ stimmen.

Diese Verbindungen sind offenbar $CaO.P_2O_3Cl_4$, mit 2 Molekeln Keton oder Ester kristallisiert. Hiermit stimmt überein, dafs der organische Teil der Molekel verändert werden kann durch einfaches Umkristallisieren aus einem anderen Lösungsmittel. So wird beim Kristallisieren der Äthylacetatverbindung aus Aceton die Acetonverbindung erhalten und umgekehrt.

Ganz ähnliche organische Stoffe sind erhalten worden mit MnO und MgO. — Wir müssen nun betrachten, wie die Verbindung $CaO.P_2O_3Cl_4$ zustande kommt.

Pyrophosphorylchlorid $P_2O_3Cl_4$ kann erhalten werden durch Einwirkung von N_2O_3 auf PCl_3;[1] nach Besson[2] bildet es sich als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Wasser auf $POCl_3$.

Die bisher betrachteten Verbindungen können demnach vielleicht entstanden sein durch die Einwirkung von Feuchtigkeit auf $POCl_3$, indem das zuerst gebildete $P_2O_3Cl_4$ sich mit CaO zu $CaO.P_2O_3Cl_4$ vereinigt, das dann mit 2 Molekeln Lösungsmittel zusammentritt. Dafs die Einwirkung zurückzuführen ist auf Feuchtigkeitsspuren, die sich in den organischen Lösungsmitteln finden, oder während des Versuches hineinkommen, ist sicher; aber es ist auch Grund vorhanden zu der Annahme, dafs die Feuchtigkeit eher auf bereits gebildetes $CaO.2POCl_3$ einwirkt als auf $POCl_3$ selbst. Nach dem allgemeinen Verhalten dieser und der anderen analogen Verbindungen ist es sehr wahrscheinlich, dafs zwei Atome Chlor (ohne Zweifel je eins in einer Molekel $POCl_3$) eine beträchtlich gröfsere Reaktionsfähigkeit erhalten haben durch die Aufnahme des Oxyds. Nach dieser Auffassung würde die Reaktion folgendermafsen verlaufen:

$$CaO.2POCl_3 + H_2O = CaO.P_2O_3Cl_4 + 2HCl.$$

Die grofse Wärmemenge, die z. B. bei der Einwirkung von CaO auf ein Gemisch von $POCl_3$ und Äthylacetat mit Spuren von Feuchtigkeit auftritt, scheint diese Ansicht zu stützen, denn es ist wahrscheinlicher, dafs sie hauptsächlich auf die angeführte Reaktion zwischen $CaO.2POCl_3$ und Wasser zurückzuführen ist, als auf die Addition von CaO an $P_2O_3Cl_4$. Diese Addition würde wahrscheinlich keine sehr grofse Wärmeentwickelung bedingen, jedenfalls trifft dies für die Addition von CaO an $2POCl_3$ zu.

Selbst wenn Kalk mit einem Gemisch von Äthylacetat und $POCl_3$ behandelt wird, das von dem letzteren viel mehr enthält als das Calciumoxyd erfordert, bestehen die Kristalle aus $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.COCH_3)$.

Bei einigen Versuchen wurde Calciumoxyd aufgelöst in Äthylacetat, das nur sehr wenig mehr als die theoretische Menge von $POCl_3$ enthielt, und die gröfsten Vorsichtsmafsregeln wurden angewandt, um jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden. Die Lösung schied einige Kristalle ab, aber beim Herausnehmen derselben und

[1] Geuther und Michaelis, *Ber.* **4** (1871), 766.

[2] *Compt. rend.* **124** (1897), 1099.

Stehen des Gefäfses mit der Lösung an der Luft, wobei also Feuchtigkeit aufgenommen werden konnte, traten bald reichliche Mengen von $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.COCH_3)$ auf.

Die in den beiden letzten Absätzen angeführten Tatsachen sprechen mehr dafür, dafs es die Verbindung $CaO.2POCl_3$ ist, die mit der Feuchtigkeit reagiert, aber auf diese Tatsachen kann nicht zuviel Gewicht gelegt werden, da die Löslichkeitsverhältnisse einen störenden Faktor einführen. In jedem Fall können die erwähnten organischen Verbindungen gleich gut erhalten werden bei Behandlung des vorher dargestellten $CaO.2POCl_3$ mit dem organischen Lösungsmittel, mit dem es eine Lösung bildet, aus der die organischen Verbindungen des $CaO.P_2O_3Cl_4$ sich abscheiden.

Eine sehr wichtige Tatsache in bezug auf die organischen Abkömmlinge dieser Oxyd-$POCl_3$-Verbindungen ist, dafs in keinem Fall sich die organische Verbindung mit $MeO.2POCl_3$, sondern nur mit $MeO.P_2O_3Cl_4$ zu vereinigen scheint. So reagiert CaO mit einer Lösung von $POCl_3$ in absolutem Äther unter Bildung von $CaO.2POCl_3$; wenn aber der Äther feucht ist, erhält man $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5.O.C_2H_5)$. Die Ester von Trichloressigsäure und Oxalsäure verhalten sich ähnlich.

Diese Beobachtungen zwingen zu dem Schlufs, dafs die Fähigkeit zur Aufnahme dieser organischen Verbindungen in dem dritten Sauerstoffatom der $P_2O_3Cl_4$-Molekel liegt, d. h. in dem Sauerstoffatom, das mit den beiden Phosphoratomen in Bindung steht. Es ist die Restaffinität dieses Sauerstoffatoms und die des Sauerstoffatoms im gewöhnlichen Äther oder der CO-Gruppe im Aceton und den Estern, die die Bildung dieser organischen Verbindungen veranlafst; aber es mufs natürlich im Auge behalten werden, dafs die Restaffinität dieser Atome oder Gruppen eine Funktion der Affinität der ganzen Molekel ist.

Es scheint eine sehr grofse Neigung zur Bildung dieser organischen Additionsverbindungen vorhanden zu sein, die besonders untersucht wurde bei der Kalk-Äthylacetatverbindung.

Wird Kalk mit einer Lösung von $POCl_3$ in sorgfältig über Bariumoxyd getrocknetem Äthylacetat behandelt, wobei man äufserste Sorgfalt aufwendet, um jede Spur von Feuchtigkeit zu vermeiden, so erhält man nicht reines $CaO.2POCl_3$, sondern ein Kristallgemisch von $CaO.2POCl_3$, $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.COCH_3)$ und von $CaCl_2.2(C_2H_5O.COCH_3)$. Ein solches Gemisch entsteht, einerlei ob

man mehr als 2 Molekel $POCl_3$ auf 1 Molekel CaO anwendet oder nur etwa 1.5 Molekel.

Selbst bei diesen Vorsichtsmafsregeln mufs die Feuchtigkeit bei der Umwandlung von $CaO.2POCl_3$ in $CaO.P_2O_3Cl_4$ eine Rolle spielen, denn eine geringe Menge von HCl wird entwickelt und läfst sich bestimmen. Die Gegenwart von $CaCl_2$ in der festen Substanz ist um so überraschender als bei den gewöhnlichen Reaktionen mit Äthylacetat, wo gröfsere Mengen von HCl auftreten, kein $CaCl_2$ oder nur sehr geringe Spuren gebildet werden. Die Erklärung dafür scheint zu sein, dafs in dem vorliegenden Fall etwas CaO mit dem $CaO.2POCl_3$ unter Bildung von $CaCl_2$ und $CaO.P_2O_3Cl_4$ reagiert und dies trägt zur Erklärung dazu bei, wie möglicherweise die Natur jener Reaktionen zwischen $POCl_3$ und anderen Metalloxyden (CdO, CuO usw.) verlaufen, wo als Produkt, wie erwähnt, Metallchlorid auftritt.

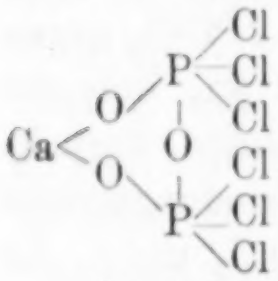
Es mufs nunmehr die Natur der Verbindung $MeO.2POCl_3$ genau betrachtet werden. Man nimmt jetzt ganz allgemein an, dafs die Bildung komplexer Verbindungen, wie die hier betrachteten, zurückzuführen ist auf mehr oder weniger schwache Verbindungskräfte oder „Restaffinitäten“, die die Bestandteile (CaO, $POCl_3$ usw.), die sich weiterhin miteinander vereinigen, noch besitzen. Die Neutralisation dieser Restaffinitäten ist der erste Vorgang, welcher eintritt, diesem folgen aber oft noch andere Änderungen. Dies gilt besonders für unorganische Verbindungen, wo Änderungen eintreten, denen unter anderen die in wässerigen Lösungen zu beobachtenden, als Ionenreaktionen bezeichnet, Erscheinungen zugeschrieben werden. In diesen Fällen, wo der erste Vorgang der Neutralisation der Restaffinitäten als ein rein chemischer Vorgang betrachtet werden kann, ist die folgende Änderung von elektrochemischem Charakter und besteht in der Wanderung eines Elektrons und seiner Lokalisation bei einem bestimmten Atom oder einer Gruppe von Atomen. Die elektrochemische Änderung ist in vielen Fällen offenbar verknüpft mit einer Art von Neugruppierung der Atome, die die Aufstellung einer „Strukturformel“ für die Verbindung ermöglicht. Wenn eine solche Umlagerung nicht stattfindet, so verbleibt eine sogenannte „Molekularverbindung“.

Die Anschauungen über die sogenannten Molekularverbindungen und die Verbindungen im allgemeinen haben sich in den letzten Jahren erheblich geändert.

Es ist jetzt erkannt worden, dafs man keine feste Grenzlinie

ziehen kann zwischen Verbindungen mit bestimmter Struktur und den molekularen oder komplexen Verbindungen, denen man eine solche Struktur nicht zuschreiben kann. Es gibt alle Abstufungen zwischen der einen und der anderen Verbindungsklasse, und wie besonders von WERNER u. a. betont worden ist, besteht wahrscheinlich kein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen. Die chemischen Kräfte, die zu ihrer Bildung führen, sind in allen Fällen die gleichen, und ob man den entstehenden Verbindungen eine Konstitutionsformel geben kann oder nicht, ist in hohem Maſse eine Frage der Zweckmäſsigkeit und ähnlicher äuſserer Verhältnisse. So ist eine Konstitutionsformel nützlich und zweckmäſsig bei der Schwefelsäure $H_2O.SO_3$, aber nicht bei der Fluorwasserstoffsäure $2HF.SiF_4$.

Ist es besser, die Verbindung $CaO.2POCl_3$ einfach in dieser Weise zu schreiben oder darf man ihr eine bestimmte Strukturformel wie etwa



geben?

In jedem Falle kann kein Zweifel sein, daſs die 6 Atome Chlor direkt an den Phosphor gebunden sind, so daſs die Verbindung nicht betrachtet werden kann als $CaCl_2.P_2O_3Cl_4$. Wenn man einen Strom feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur über die Verbindung leitet, so werden 5 von den 6 Chloratomen fortgenommen und können aufgefangen und bestimmt werden. Die Verbindung reagiert auch mit flüssigem Ammoniak, von dem 12 Molekel auf 1 Molekel der Verbindung einwirken. Solche Resultate waren kaum zu erwarten, wenn eins der Chloratome direkt an Calcium gebunden wäre.

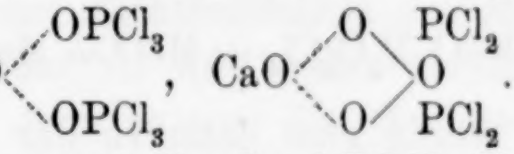
Die Existenz der Verbindungen $CaO.3POCl_3$, $MgO.3POCl_3$ usw. macht die Molekularformel für alle diese Verbindungen mehr wahrscheinlich, denn wenn auch Konstitutionsformeln für die Verbindungen mit 3 Molekeln $POCl_3$ konstruiert werden können, so sind sie doch weniger wahrscheinlich, als die Formeln für die Verbindungen mit $2POCl_3$. Ein überzeugender Grund zugunsten der Molekularformeln ergibt sich aus der Tatsache, daſs auch Metallchloride mit $POCl_3$ Doppelverbindungen liefern. Einige von diesen hat CASSELMAN[1] dargestellt, nämlich die kristallisierten Ver-

[1] *Lieb. Ann.* **98** (1856), 213.

bindungen der Zusammensetzung: $MgCl_2.POCl_3$, $AlCl_3.POCl_3$, $SnCl_4.POCl_3$.

Ein auffallendes Verhalten dieser Verbindung ist es, dafs sie in vielen Fällen weniger leicht gebildet werden als die der entsprechenden Oxyde: sie sind oft weniger stabil und überdies scheint die Anzahl Molekel $POCl_3$, mit denen sich ein Molekel Metallchlorid vereinigt, geringer zu sein als beim entsprechenden Oxyd. Dies ist gerade das, was zu erwarten war, da die Restaffinität eines Chlorids weit geringer ist als die des entsprechenden Oxyds.

Indifferente Lösungsmittel, wie Ligroin, entfernen allmählich $POCl_3$ aus der Verbindung $MgO.2POCl_3$, und aus diesem Grunde, sowie aus dem vorhergehenden, dürfte es vorzuziehen sein, diesen Verbindungen keine bestimmte Strukturformel zu geben, oder wenigstens zu schreiben



Die Einwirkung der Wärme auf die Oxyd-$POCl_3$-Verbindungen wurde am $MgO.3POCl_3$ untersucht, da die Magnesiumverbindungen am leichtesten frei von Oxyd zu erhalten sind. $POCl_3$ wurde frei gemacht und durch seinen Siedepunkt identifiziert. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Ansicht, dafs wir es hier mit „Molekularverbindungen“ zu tun haben. Der feste Rückstand bestand aber nicht aus MgO, sondern enthielt Chlor und Phosphorsäure. Ob dies auf Komplikationen zurückzuführen ist, die die Feuchtigkeit verursacht, können wir jetzt nicht sagen.

Wie bereits erwähnt, erhielt Casselman eine Verbindung $MgCl_2.POCl_3$; da wir zu erfahren wünschten, oborganische Abkömmlinge dieser Verbindung ähnlich wie bei den Oxydverbindungen zu erhalten wären, behandelten wir eine Lösung von $POCl_3$ in Äthylacetat mit $MgCl_2$. Dies löste sich beim Erwärmen auf und beim Abkühlen schieden sich feine Kristalle ab, die analytische Zahlen ergaben, welche auf die Verbindung $MgO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.COCH_3)$ stimmten. Wenn jedoch alle Spuren von Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden, so wird keine Salzsäure entwickelt und es schieden sich keine Kristalle aus, bis Feuchtigkeit hinzutrat.

Ein genau gleiches Ergebnis erhielten wir mit $CaCl_2$, das die Verbindung $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3)$ bildete.

Die Tatsache, dafs man in Äthylacetatlösung unter dem Einflufs von Feuchtigkeitsspuren $MeO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.COCH_2)$, also nicht eine Verbindung des Chlorids, sondern des Oxyds erhält,

können wir nur durch die Annahme erklären, dafs zuerst $MeCl_2$. $P_2O_3Cl_4$ gebildet wird, und dafs diese Verbindung wahrscheinlich identisch ist mit $MeO.2POCl_3$, die durch weitere Einwirkung von Feuchtigkeit die tatsächlich erhaltene Verbindung liefern würde.

Im Hinblick auf die Bildung von Metallchloriden bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Oxyde wie CuO, CdO kann man den folgenden Mechanismus vermuten: Zuerst wird wahrscheinlich eine Verbindung $MeO.2POCl_3$ gebildet; diese reagiert dann mit einem weiteren Molekül Metalloxyd nach der Gleichung:

$$MeO.2POCl_3 + MeO = MeO.P_2O_3Cl_4 + MeCl_2,$$

und $MeO.P_2O_3Cl_4$ kann dann wieder mit einem Molekül MeO reagieren nach der Gleichung:

$$MeO.P_2O_3Cl_4 + MeO = MeO.P_2O_4Cl_2 + MeCl_2;$$

schliefslich würde man dann zu der Verbindung $MeO.P_2O_5$ geführt werden, d. h. zu dem Metallmetaphosphat.

Die beim Kupferoxyd erhaltenen Resultate stehen hiermit gut im Einklang. Mit Äthylacetat als Lösungsmittel treten weitere Verwickelungen auf wegen der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse.

Bei der Reaktion zwischen CuO und CdO mit $POCl_3$ in Gegenwart von Äthylacetat erhielten wir Gemische von $CuCl_2$ und $CuO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3)$, sowie von $CdCl_2$ und $CdO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3)$, indem die Bildung der Äthytacetatverbindung die Reaktion zum Stehen bringt, wenn $MeO.P_2O_3Cl_4$ gebildet ist. Nach dieser Gleichung könnte man erwarten, ein äquimolekulares Gemisch der beiden Verbindungen zu erhalten. Das Chlorid war jedoch immer in beträchtlichem Überschufs vorhanden, und hierfür kann man nur die Annahme machen, dafs ein Teil des Chlorids infolge der Umlagerung $MeO.2POCl_3 \longrightarrow MeCl_2 + P_2O_3Cl_4$ entsteht.

Es ist auch möglich, dafs in einigen Fällen das Oxyd direkt mit $POCl_3$ reagieren kann, ohne Zwischenbildung einer Additionsverbindung, nämlich nach der Gleichung:

$$MeO + 2POCl_3 \longrightarrow MeCl_2 + P_2O_3Cl_4.$$

Die Bildung von $MeCl_2$ bei den verschiedenen Versuchen kann möglicherweise auch verursacht werden durch die Wirkung einer Spur von HCl auf das Oxyd unter Austritt von Wasser, welches durch Einwirkung auf $POCl_3$ wieder HCl bildet, das die Reaktion fortsetzt. Diese Annahme ist aber sehr unwahrscheinlich wegen der Tatsache,

dafs bei dem Versuch mit CaO kein $CaCl_2$ gebildet wird, obwohl CaO in Äthylacetat leicht mit HCl reagiert. Wenngleich wir bei dieser Besprechung nur unser Augenmerk auf die Verbindungen $MeO.2\,POCl_3$ gerichtet haben, so ist es natürlich doch möglich, dafs bei dieser Reaktion auch die Verbindungen $MeO.3\,POCl_3$ eine Rolle spielen.

Die Restaffinität des Metalloxyds mufs einen sehr wichtigen Einflufs auf die Art der Reaktion mit $POCl_3$ haben.

Je positiver das Oxyd, d. h. je gröfser die Elektroaffinität des Metalles ist, um so höher ist aller Wahrscheinlichkeit nach seine Restaffinität, und demnach um so gröfser seine Neigung, stabile Additionsverbindungen mit $POCl_3$ zu bilden. Gleichzeitig wird auch eine ausgesprochene Neigung zur Bildung metallischer Chloride durch Einwirkung von $MeO.2\,POCl_3$ mit überschüssigem Oxyd vorhanden sein. Wie diese Neigung mit der Elektroaffinität des Metalles sich ändert, ist kaum zu sagen, aber sie wird wahrscheinlich in allen Fällen gut ausgesprochen sein, denn so weit die thermischen Daten der Oxyde und Chloride als Führer benutzt werden können, würde wahrscheinlich die Bildung der Metallchloride durch Einwirkung von $POCl_3$-Verbindungen mit einer beträchtlichen Verminderung der freien Energie verbunden sein.

Es treten demnach die beiden einander entgegenwirkenden Faktoren auf: die Neigung zur Bildung der Additionsverbindung und die Neigung der letzteren zur Reaktion mit weiterem Oxyd (oder zur Umlagerung) unter Bildung von Chlorid.

Es ist klar, dafs nur dann, wenn der erste Faktor sehr stark ist, die Möglichkeit vorliegt, die reinen Additionsverbindungen zu erhalten. Diese Schlüsse scheinen durch die Tatsachen stark unterstützt zu werden. Die folgende Tabelle enthält die wichtigeren Metalle in der Reihenfolge ihrer elektrolytischen Potentiale,[1] die nach Abegg und Bodländer[2] wahrscheinlich auch den Elektroaffinitäten ihrer Gröfse nach entsprechen:

Na + 3.06 Volt[3]	Mn + 1.38 Volt	Cd + 0.72 Volt	H + 0.28 Volt
Ca + 2.84 „	Zn + 1.08 „	$Tl^{\cdot}$ + 0.67 „	$Cu^{\cdot\cdot}$ − 0.03 „
Mg + 1.79 „	$Fe^{\cdot\cdot}$ + 0.94 „	Pb + 0.44 „	Ag − 0.49 „
Al + 1.56 „	Co + 0.73 „		

[1] Foerster, Elektrochemie (1905), S. 116.

[2] *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453.

[3] Lewis, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), 1459. (2.998 Volt; Norm. Kalomelelektrode = 0).

Wie wir gesehen haben, reagieren CaO und MgO quantitativ mit $POCl_3$ unter Bildung der Additionsverbindungen $CaO.2POCl_3$ und $MgO.2POCl_3$, wobei allerdings unter gewissen Umständen auch $CaCl_2$ gebildet werden kann. MnO gibt gleichfalls eine Additionsverbindung, doch wird in diesem Falle gleichzeitig immer eine beträchtliche Menge $MnCl_2$ gebildet. Das Gleiche gilt auch von ZnO, und es geht hieraus hervor, dafs die Neigung zur Bildung der Additionsverbindung nicht ausreicht, um das Oxyd vollständig vor den Reaktionen, die Chloride erzeugen, zu schützen.

Wenn wir übergehen zu CdO und den Metalloxyden von noch geringerer Elektroaffinität, so hat die Bildung der Additionsverbindung nur geringen Einflufs auf die Verhinderung der Chloridbildung.

Das Verhalten von Na_2O zu $POCl_3$ haben wir nicht untersuchen können.

Al_2O_3 reagiert sehr langsam mit $POCl_3$, dies aber hängt wahrscheinlich mit der Unlöslichkeit des geglühten Oxyds zusammen.

Die Reaktion zwischen H_2O und $POCl_3$ ist von Interesse und besitzt einige Wichtigkeit. Nach der Stellung des Wasserstoffs in der Reihe der elektrolytischen Potentiale könnte man erwarten, dafs H_2O eine, wenn auch geringe, Neigung zur Bildung einer Additionsverbindung mit $POCl_3$ besitzt. Die Reaktion dieses Stoffes mit Wasser, die gewöhnlich dargestellt wird als direkte Ersetzung des Chlors durch Hydroxyl ist wahrscheinlich in Wirklichkeit keine derartige Reaktion, sondern eine Addition unter Bildung der Verbindung $H_2O.2POCl_3$, die dann weiter reagiert.

Die von uns erhaltenen Verbindungen des $P_2O_3Cl_4$ haben ein besonderes Interesse, da sie die Ergebnisse von Besson[1] bestätigen, der zeigte, dafs $P_2O_3Cl_4$ das erste isolierbare Produkt bei der Einwirkung von Feuchtigkeit auf $POCl_3$ ist. Er konnte jedoch auf diesem Wege immer nur eine sehr geringe Menge von $P_2O_3Cl_4$ erhalten. Es ist deswegen von Interesse, Abkömmlinge dieser Verbindung darzustellen, die eine quantitative Umwandlung von $POCl_3$ in $P_2O_3Cl_4$ anzeigen, und die überdies gut kristallisiert und gut definiert sind. Beim Auflösen dieser Verbindungen in Wasser bildet sich sogleich Orthophosphorsäure, und dies steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten von $P_2O_3Cl_4$ selbst, wie von Geuther und Michaelis[2] angegeben. Verbindungen von $POCl_3$ mit Oxyden sind durch

[1] l. c.

[2] l. c.

frühere Chemiker nicht erhalten worden und aus den vorgebrachten Tatsachen ergibt sich, dafs die bisweilen anzutreffende Angabe,[1] das $POCl_3$ reagiere mit Metalloxyden unter Bildung von Chloriden und Metallphosphaten, der Richtigstellung bedarf. Gustavson[2] zeigte, dafs B_2O_3 mit $POCl_3$ unter Bildung einer Doppelverbindung $BCl_3.POCl_3$ reagiert.

Die beschriebenen Oxydverbindungen scheinen von besonderem Interesse zu sein, weil der salzartige Charakter nur sehr schwach entwickelt ist, so dafs ihr Verhalten sich mehr demjenigen der Molekularverbindungen nähert. Dies ist ungewöhnlich bei metallischen Oxyden, welche meistenteils Salze liefern. Wir nehmen jedoch an, dafs kein wesentlicher Unterschied in der Struktur vorhanden ist, z. B. zwischen $CaO.2POCl_3$ und $CaO.2PO(OH)_3$, ($CaH_4.P_2O_8.H_2O$) und dafs nach einigen Gesichtspunkten die erste Verbindung aus der zweiten abgeleitet werden kann durch Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor. Es scheint uns auch, dafs die Existenz solcher Verbindungen wie $CaO.2POCl_3$ zur Stütze der Ansicht beiträgt, dafs auch in Stoffen wie Apatit und Wagnerit das Halogen direkt an Phosphor gebunden ist. Wir hoffen noch weitere Stützen für diese Ansicht erhalten zu können.

Experimenteller Teil.

Reaktionen zwischen Oxyden und $POCl_3$.

Bei den folgenden Versuchen wurde das frisch ausgeglühte Oxyd zu einem Überschufs von frisch destilliertem $POCl_3$ zugesetzt; das Gemisch in einem geschlossenen Rohr erhitzte man — aufser wenn anderes angegeben ist — auf 110° im Ölbad, bis die Prüfung zeigte, dafs die Oxyde vollständig in Reaktion getreten waren. Die kristallinische feste Masse wurde dann abfiltriert und auf einer porösen Platte im Exsikkator über KOH und H_2SO_4 getrocknet, bis sie trocken und pulverig war. Bei allen diesen Operationen waren Mafsregeln getroffen, Feuchtigkeit soweit wie möglich auszuschliefsen.

$CaO.2POCl_3$.

Die angewandten Mengen CaO und $POCl_3$ betrugen im Mittel etwa 0.56 Gramm und 10 ccm. Das CaO wurde allmählich in

[1] Dammer, Handbuch II, 1 (1894), S. 134. — Casselmann, *Lieb. Ann.* **98** (1856), 228.

[2] *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **3** (1871), 225.

ein Kristallpulver aus kleinen rechtwinkligen Prismen umgewandelt; die für diese Reaktion erforderliche Zeit war sehr verschieden, belief sich aber bei 110° nie auf weniger als 2 Tage. Die folgenden Analysen sind mit verschiedenen Präparaten ausgeführt.

	Gefunden:			Ber. für $CaO.2POCl_3$:
CaO	16.16	16.22	15.15	15.43 %
P_2O_5	38.62	39.33	39.92	39.1
Cl	58.58	56.16	57.89	58.64

Wegen der Schwierigkeit $CaO.2POCl_3$ ganz frei von unverändertem Kalk herzustellen, und wegen der Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen Feuchtigkeit sind viele der folgenden Versuche mit Proben ausgeführt worden, die zu wenig Chlor enthalten. Nach dem Aussehen der entstandenen Kristalle ist es klar, dafs $CaO.2POCl_3$ auch gebildet wird, wenn CaO und $POCl_3$ bei 25° oder bei Zimmertemperatur miteinander reagieren, aber da die Umwandlung unter diesen Bedingungen nur sehr langsam vor sich geht, so wird sie nicht vollständig, ohne dafs noch eine weitere Umwandlung eintritt. Hierdurch wird der Inhalt des Rohres dickflüssig infolge der Bildung eines sehr feinen festen Stoffes. Wir sind nicht imstande gewesen, von diesem zufriedenstellende Analysen zu erhalten, weil es sehr schwierig ist, ihn von überschüssigem $POCl_3$ zu trennen; doch weisen die erhaltenen Zahlen auf die Bildung einer Verbindung $CaO.3POCl_3$ hin.

Die Verbindung $CaO.2POCl_3$ ist aufserordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und löst sich sofort in Wasser zu einer stark sauren Lösung.

Einwirkung feuchter Luft auf $CaO.2POCl_3$.

In einem Porzellanschiffchen wurde ein Präparat von $CaO.2POCl_3$ in ein Rohr gesetzt, durch das ein langsamer Strom feuchter Luft strich, die vorher durch Silbernitratlösung geführt war. Die bei der Einwirkung der Feuchtigkeit auf die Verbindung entstehende Salzäure adsorbierte man in Natriumhydroxydlösung und bestimmte sie dann. Das bei diesem Versuch benutzte Präparat enthielt etwas unverändertes CaO und nur 51.8% Chlor. Die vom Natriumhydroxyd aufgenommene Chlormenge entsprach 49.88% der ursprünglichen Substanz, wovon 2.25% der Entwickelung von $POCl_3$ als solchem zuzuschreiben waren. Der Gewichtsverlust von Schiffchen und Inhalt entsprach ungefähr der Bildung von $CaH_4.P_2O_8.H_2O$. Ob die Salzsäure vollständig abgegeben wird, oder nicht, scheint

von dem Verteilungszustande des festen Körpers abzuhängen. In diesem Falle wurde die Substanz zuerst etwas pastenartig und trocknete dann zu einer kristallinischen Masse ein; aber bei einem anderen Versuch mit einem feiner verteilten Präparat verflüssigte sie sich allmählich und nur die Hälfte des Gesamtchlors entwickelte sich als Salzsäure, während der Rest in der zurückbleibenden Substanz verblieb.

Einwirkung von Alkohol auf $CaO.2POCl_3$.

Ein Teil eines Präparates mit 51.8% Cl wurde mit einer geringen Menge absolutem Alkohol in einem Strome trockener Luft gekocht, wobei man die entwickelte Salzsäure wie vorher bestimmte, indem man den Alkohol in die Natriumhydroxydlösung überdestillierte. Auf diese Weise entwickelten sich 91.3% der gesamten Chlormenge als Salzsäure. Der Rückstand stellte eine sirupöse Flüssigkeit dar, aus der wir keine Kristalle erhalten konnten.

Einwirkung von Anilin auf $CaO.2POCl_3$.

Zu einer gewogenen Menge der Verbindung (mit 58.45% Cl), die in absolutem Äther suspendiert war, setzte man eine gewogene Menge Anilin. Es trat eine heftige Reaktion ein, so dafs der Äther ins Sieden geriet. Die Reaktionsprodukte, die in Äther unlöslich waren, wurden auf einem Filtertiegel abfiltriert und mit absolutem Äther anilinfrei gewaschen. Den Äther liefs man aus der festen Substanz verdampfen, welche dann gewogen wurde. Das nicht verbundene Anilin im Filtrat bestimmte man mit $^1/_{10}$-norm. Säure. Aus diesen beiden Bestimmungen fand man, dafs 1.4511 g $CaO.2POCl_3$ sich mit 2.8461 g Anilin verbunden hatten, woraus sich das Verhältnis 1.96 ergibt, während sich für 8 Molekel Anilin die mit einem Molekel $CaO.2POCl_3$ reagieren, das Verhältnis $744:363 = 2.05$ berechnet. Unsere Versuche, das Aniliniumchlorid von den anderen Reaktionsprodukten zu trennen, waren erfolglos, so dafs es unsicher ist, ob eine Verbindung $CaO.2[POCl.(C_6H_5NH)_2]$ gebildet ist, oder ob das Anilin spaltend wirkt unter Bildung eines Gemisches von CaO, $POCl(C_6H_5NH)_2$ und $C_6H_5NH_2.HCl$.

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf $CaO.2POCl_3$.

Eine gewogene Menge der Verbindung (mit 53.67% Cl) wurde in ein U-Rohr gebracht, und darauf verflüssigte man dann sorgfältig getrocknetes Ammoniak. Die feste Substanz blieb eine halbe

Stunde mit der Flüssigkeit bedeckt. Das überschüssige Ammoniak liefs man dann verdampfen, und die letzten Spuren entfernte man mit Hilfe einer Töplerpumpe, bis Gewichtskonstanz eintrat. Bei der Analyse gab die Substanz die folgenden Prozentzahlen CaO = 10.16%; P_2O_5 = 26.44%; Cl = 36.32%; NH_3 = 34.47%, entsprechend dem Verhältnis Ca : P : Cl : NH_3 = 1 : 2.05 : 5.63 : 11.18.

Durch diesen Versuch sollte festgestellt werden, ob alle Chloratome im $CaO.2POCl_3$ gegen Ammoniak reaktionsfähig sind, und wie das angegebene Verhältnis zeigt, war dies tatsächlich der Fall. Auch hier wieder kann man nicht sagen, ob eine Verbindung $CaO.2PO(NH_2)_3$ existiert, oder ob ein Gemisch vorliegt aus CaO, $PO(NH_2)_3$ und NH_4Cl. Aus dem Ergebnis eines später zu beschreibenden Versuches halten wir das letztere für wahrscheinlicher. In jedem Falle ist es bemerkenswert, dafs die Reaktionsfähigkeit von $CaO.2POCl_3$ gegen Anilin und Ammoniak identisch ist mit der von $POCl_3$ selbst unter ähnlichen Bedingungen.

$MgO.2POCl_3$ und $MgO.3POCl_3$.

MgO reagiert viel leichter mit $POCl_3$ als CaO. Wahrscheinlich hauptsächlich deswegen weil die Magnesiumverbindung merklich in $POCl_3$ löslich ist, während die Calciumverbindung sich nicht darin löst.

Beim Erhitzen von MgO und $POCl_3$ im geschlossenen Rohr auf 110° können zwei Fälle eintreten: entweder das Oxyd wird langsam in eine kristallisierte Verbindung ohne merkliches Anzeichen von Lösung verwandelt, oder das Oxyd löst sich fast vollständig auf. Die in dem letzteren Fall erhaltene Lösung scheidet grofse 5 mm lange, gut ausgebildete Kristalle beim Abkühlen ab, wenngleich sie beträchtliche Zeit übersättigt bleiben kann.

Die im ersteren Falle erhaltene Verbindung besteht aus $MgO.2POCl_3$, während im zweiten Falle sich $MgO.3POCl_3$ bildet. Welchen Verlauf die Reaktion nimmt, scheint mehr oder weniger eine Angelegenheit des Zufalls zu sein.

	Gefunden:	Ber. für $MgO.2POCl_3$:
MgO	11.14	11.60%
P_2O_5	42.38	40.88
Cl	62.95	61.33

	Gefunden:	Ber. für $MgO.3POCl_3$:
MgO	7.8	8.07%
P_2O_5	43.2	42.52
Cl	63.2	63.79

Einwirkung der Wärme auf $MgO.3POCl_3$.

Eine bestimmte Menge dieser Verbindung wurde in ein Porzellanschiffchen gebracht, das man dann in einem Strom von durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneter Luft erhitzte. Bereits bei niedriger Temperatur entwickelte sich $POCl_3$, aber die Zersetzung war nicht vollständig, bis dunkle Rotglut erreicht war. Das $POCl_3$ sammelte man in einem kleinen Rohr und identifizierte es durch seinen Siedepunkt (107.5°).

2.694 g $MgO.3POCl_3$ gaben 0.564 g Rückstand, der 39.06% MgO, 34.43% P_2O_5, 33.96% Cl enthielt. Dieser Rückstand ist nicht vollständig löslich in Wasser. Der wässerige Auszug enthält Magnesiumchlorid, während in dem wasserunlöslichen Teil alle Phosphorsäure vorhanden ist.

Dafs das $POCl_3$ in diesen Verbindungen relativ lose gebunden ist, zeigt sich auch aus der Einwirkung von Ligroin, das es langsam entfernt. So gab ein Präparat der Magnesiumverbindung nach Abfiltrieren des überschüssigen $POCl_3$ und Waschen mit Ligroin das Verhältnis $Mg:P:Cl = 1:2.29:6.96$; während nach dem Schütteln von 1.5 g der Substanz von dieser Zusammensetzung mit 50 ccm Ligroin das Verhältnis auf $Mg:P:Cl = 1:1.71:5.00$ fiel.

$MnO.3POCl_3$.

MnO wird langsam in eine schwach blafsrote Substanz verwandelt, wenn man es mit $POCl_3$ auf 110° erhitzt. Diese scheint hauptsächlich aus $MnCl_2$ mit einer beträchtlichen Menge von $MnO.3POCl_3$ zu bestehen.

Das letztere ist wenig löslich in $POCl_3$, wodurch die Trennung von $MnCl_2$ ermöglicht wird. Das Gemisch von MnO und $POCl_3$ wird in einer ziemlich langen starken Röhre eingeschmolzen, die in einem Winkel von etwa 90° gebogen ist. Das Gemisch wird in dem einen Schenkel auf 110° erhitzt, bis die Flüssigkeit gesättigt ist; dann dekantiert man sie sorgfältig in den anderen Schenkel, wo sich beim Abkühlen Kristalle von $MnO.3POCl_3$ abscheiden. Hierauf wird die Flüssigkeit in den anderen Schenkel zurückgegossen, wieder gesättigt, und dies Verfahren setzt man so lange fort, bis sich genügend Kristalle abgeschieden haben. Zum Schlufs öffnet man das Rohr und isoliert die festen Stoffe für die Analyse. Es ist nicht leicht, mehr als eine geringe Menge von $MnO.3POCl_3$ auf diesem Wege zu erhalten und durch die geringe Gröfse der

Kristalle wird die Schwierigkeit der Abscheidung und Handhabung noch erhöht. Dadurch wird schliefslich immer eine beträchtliche Feuchtigkeitsmenge fast unvermeidlich absorbiert, so dafs die Analysen nicht sehr zufriedenstellend sind.

	Gefunden:	Ber. für $MnO.3\,POCl_3$:
MnO	13.14	13.35 %
P_2O_5	41.3	40.08
Cl	53.52	60.12

Wenn man das Sauerstoffäquivalent des Chlors in Rechnung setzt, so bleibt noch ein Fehlbetrag von 4.44 % vorhanden, den absorbierte Feuchtigkeit bei der Behandlung und im Exsikkator veranlafst; diese Feuchtigkeit ist zum Teil als solche vorhanden, z. T. tritt sie mit dem Chlor unter Entwickelung von HCl in Reaktion.

Bei einem Versuch beobachtete man die Bildung grofser blafsroter Kristalle, die man jedoch nicht isolierte und auch nicht wieder erhalten konnte. Sehr wahrscheinlich bestanden sie aus $MnO.\,2\,POCl_3$, denn wir haben eine schöne Äthylacetatverbindung hiervon erhalten, nämlich $MnO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3)$, die später beschrieben werden soll.

Die Einwirkung von $POCl_3$ auf ZnO.

Bereits bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich grofse Mengen ZnO in $POCl_3$ mit beträchtlicher Leichtigkeit. Wenn $POCl_3$ in mäfsigem Überschufs vorhanden ist, so sind für die vollständige Auflösung etwa 10 Tage erforderlich und je geringer der Überschufs an $POCl_3$ wird, um so mehr Zeit ist erforderlich, und um so zäher ist die entstehende klare Lösung. Wurden die Komponenten in dem Verhältnis von 1 Molekel ZnO zu $2\,POCl_3$ gemischt und dann das Rohr wagerecht gelegt, so dafs das Oxyd der Flüssigkeit eine grofse Oberfläche bietet, so erhielt man nach 6 Monaten eine homogene Flüssigkeit, die so zähe war, dafs sie fast ein Glas darstellte. Ein Gemisch von 1 Molekel ZnO auf 3 Molekel $POCl_3$ hatte nach 3 Monaten Kristalle abgeschieden, die hauptsächlich aus kleinen rhombischen Platten bestanden, welche möglicherweise noch eine andere Kristallart enthielten. Die ursprünglich zähe Lösung war jetzt ganz beweglich.

Die Analyse entspricht sehr nahezu einem Gemisch von 76.93 % $ZnO.3\,POCl_3$ und 23.07 % $ZnCl_2$.

Analyse der Kristalle:	
ZnO	22.40
P_2O_5	32.86
Cl	56.81
	112.07
Äquiv. von Cl	12.80
	99.27
Fehlbetrag (Feuchtigkeit)	0.73
	100.00

Die Wirkung der Wärme auf die klaren Lösungen von ZnO in $POCl_3$ ist etwas eigentümlich. Beim Erhöhen der Temperatur werden sie trübe und trennen sich allmählich in zwei Schichten, deren untere zäher ist als die obere. Die Temperatur, bei der diese Trennung beginnt, hängt von der Konzentration an ZnO ab. Je gröfser die Konzentration, um so niedriger ist die erforderliche Temperatur. Wenn zu wenig ZnO vorhanden ist, kann sogar die Trennung bei 100° ausbleiben; bei einem Gramm ZnO in 15 g $POCl_3$ begann die Trennung in zwei Schichten bei 56°. Beim allmählichen Erhöhen der Temperatur schied sich mehr und mehr von der unteren viskosen Schicht ab, die gleichzeitig Tröpfchen der beweglicheren Flüssigkeit abgab und infolgedessen noch zäher wurde. Die wechselseitige Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten vermindert sich offenbar mit Erhöhung der Temperatur; bei der Abkühlung tritt wieder vollständige Vermischung ein.

Ein Versuch wurde ausgeführt, bei dem eine Lösung von ZnO in $POCl_3$ auf 100° in einem weiten Rohr, das an einem Ende zu einem engen Rohr ausgezogen war, erhitzt wurde. Man hielt das Rohr senkrecht, so dafs die zähe Lösung sich in dem engen Teil sammelte. Nach Beendigung der Trennung entfernte man das Rohr aus dem Bad und kehrte es um, um die bewegliche Flüssigkeit von der zähen zu trennen. Diese wurde beim Abkühlen fast glasig, worauf man das Rohr, das sie enthielt, abschnitt, die Substanz wog und dann analysierte. Es ist zweifelhaft, ob ein solches Produkt als bestimmte Verbindung betrachtet werden kann.

	Gefunden:	Ber. für $ZnO.2POCl_3$:
ZnO	21.24	20.96 %
P_2O_5	36.45	36.60
Cl	54.61	54.81

Die Einwirkung von $POCl_3$ auf andere Oxyde.

CdO, CoO, CuO, Cu_2O, HgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 reagieren alle mit $POCl_3$ sowohl bei 100°, wie auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Aber die Geschwindigkeit der Reaktion ist in den meisten Fällen gering und sehr wechselnd. In allen Fällen ist die Farbe des gebildeten Produktes diejenige des wasserfreien Chlorids, aus dem es auch hauptsächlich zu bestehen scheint. Wir haben nur bei CdO und CuO die feste Substanz abgetrennt und analysiert. Von Fe_2O_3 löst sich eine grofse Menge in $POCl_3$, das eine dunkelrotbraune Farbe annimmt.

Infolge der Schwierigkeit der Abtrennung war die Analyse des Cadmiumproduktes nicht zufriedenstellend, aber sie genügte, um zu zeigen, dafs man es mit einem Gemisch zu tun hatte, welches grofse Mengen $CdCl_2$ enthielt.

Das bei CuO erhaltene Produkt liefs sich leichter handhaben und zwei Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

	I	II
CuO	46.96	55.51 %
P_2O_5	14.31	16.36
Cl	46.54	37.51

Der zweite Versuch wurde im geschlossenen Rohr ausgeführt und es waren mehrere Wochen erforderlich, damit alles Oxyd in Reaktion trat. Die Analyse entspricht nahezu einem Gemisch von 25.48 % CuP_2O_6[1] und 74.52 % $CuCl_2$; obwohl etwas zuviel Kupfer vorhanden ist, und zwar wahrscheinlich in Form von unverändertem Oxyd.

Bei dem ersten Versuch, den man in einer Flasche mit eingeschliffenem Luftkühler und Calciumchlorid-Trockenrohr ausführte, erforderte die Reaktion nur 24 Stunden, aber die Analyse ergab einen Fehlbetrag von 2.77 %. Nimmt man diesen als Feuchtigkeit an, die Chlor durch Hydroxyd ersetzt hat, so würden die erhaltenen Zahlen auf ein Gemisch von 38.97 % $CuO.2POCl_3$ und 61.03 % $CuCl_2$ deuten.

Verbindungen vom Typus $MeO.P_2O_3Cl_4.2$ (Organisches Lösungsmittel).

Diese Stoffe wurden alle erhalten durch Zusatz des frisch geglühten Oxyds zu einer Lösung von $POCl_3$ in der organischen

[1] Bei Behandlung des Produktes mit Wasser schied sich eine schieferfarbige Substanz (wahrscheinlich Metaphosphat) ab, die sich in Salpetersäure nur langsam löste.

Flüssigkeit, die über Calciumchlorid getrocknet und frisch destilliert war. Es ist am besten, nur etwas mehr als 2 Molekel $POCl_3$ auf 1 Molekel Oxyd anzuwenden. Die Auflösung unterstützte man erforderlichenfalles durch schwaches Erwärmen, wobei das Gemisch in einer Flasche mit eingeschliffenem Luftkühler enthalten war, der als Verschluſs ein Chlorcalciumrohr trug. Die Lösung ließ man dann in einem Exsikkator über festem KOH und konzentrierter Schwefelsäure kristallisieren. Die ausgeschiedenen Kristalle wusch man mit einer kleinen Menge des Lösungsmittels, trocknete sie auf einer porösen Platte im Exsikkator und analysierte sie. Unter diesen Verhältnissen war genügend Feuchtigkeit im Lösungsmittel vorhanden oder wurde während des Versuches absorbiert, um den Ersatz zweier Chloratome zu bewirken. Die so gebildete Salzsäure kann absorbiert und bestimmt werden, wie tatsächlich in einem oder zwei Fällen auch geschah. Bei der Auflösung in Wasser werden diese Verbindungen vollständig zersetzt unter Abscheidung des organischen Teils der Molekel, der in einigen Fällen direkt bestimmt werden konnte. In der Regel aber erhielt man seine Menge als Differenz.

$$CaO.P_2O_3Cl_4.2(CH_3.CO.CH_3).$$

Schöne durchsichtige Kristalle von mehreren Millimetern Länge, wenig löslich in kaltem Aceton. Während der Darstellung dieser Verbindung wird die Lösung braun wegen der Kondensationswirkung der frei gemachten Salzsäure auf das Aceton. Durch sorgfältiges Waschen der Kristalle können sie farblos erhalten werden, und dann halten sie sich ziemlich gut im zugeschmolzenen Rohr. Wenn sie nicht sorgfältig gewaschen werden, so färben sie sich bald braun.

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$CaO.P_2O_3Cl_4.2(CH_3.CO.CH_3)$:
CaO	13.73	13.48	13 21 %
P_2O_5	33.23	34.20	33.49
Cl	33.13	34.08	33.45
Aceton (Diff.)	27.37	25.92	27.39

Bei Versuch 2 waren die Kristalle 48 Stunden in einem evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure geblieben und hatten offenbar etwas Aceton verloren.

$$MnO.P_2O_3Cl_4.2(CH_3.CO.CH_3).$$

In diesem Fall wird eine beträchtliche Menge $MnCl_2$ gebildet, von dem die Acetonlösung abgegossen werden muſs. Bei der Kristalli-

sation erhält man kleine Prismen von schwach blafsroter Farbe, deren Analyse nicht sehr befriedigend ist, wahrscheinlich wegen der Gegenwart von etwas $MnCl_2$.

	Gefunden:	Berechnet:
MnO	16.44	16.78 %
P_2O_5	31.66	33.59
Cl	33.14	33.55
Aceton (Diff.)	26.24	23.65

$$CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3).$$

Diese schöne Verbindung kristallisiert leicht in Form langer Prismen, die nur wenig löslich sind in kaltem Äthylacetat.

	Gefunden:	Berechnet:
CaO	11.69	11.57 %
P_2O_5	29.57	29.34
Cl	29.14	29.31
Äthylacetat (Diff.)	36.27	36.39

Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf diese Verbindung.

Diese Reaktion führten wir genau in derselben Weise aus, wie bei dem Versuch mit $CaO.2POCl_3$. Die aus der Analyse berechneten Verhältniszahlen zeigen, dafs 10 Molekel NH_3 mit 1 Molekel $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3)$ unter Austritt der beiden Molekel Ester reagieren. Der gröfsere Teil des letzteren wurde durch die Pumpe mit den letzten Spuren Ammoniak entfernt. Etwas aber blieb zurück und gleichzeitig findet auch ein kleiner mechanischer Verlust an dem fein verteilten Reaktionsprodukt statt. Diese beiden Faktoren erklären den Fehlbetrag der Analyse sowie die Tatsache, dafs der unter der Annahme, dafs 2 Molekel Ester ausgetreten sind, berechnete Gewichtsverlust nicht so grofs ist wie er sein sollte.

Versuch 1. 1.1692 g $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_4H_8O_2)$ gaben einen Gewichtsverlust von 0.0002 g (berechnet 0.0145 g). Die feste Substanz enthält 11.80 % CaO, 28.51 % P_2O_5, 28.63 % Cl, 32.93 % NH_3. Defizit 4.31 %. Verhältnis $Ca:P:Cl:NH_3 = 1:1.91:3.84:9.24$.

Versuch 2 wurde ausgeführt mit einem aus $CaCl_2$ (siehe S. 100) hergestellten Präparat.

1.0134 g $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_4H_8O_2)$ gaben eine Gewichtszunahme von 0.0154 g (berechnete Abnahme 0.0126 g). Die feste Substanz enthielt 11.94 % CaO, 29.21 % P_2O_5, 29.33 % Cl, 34.87 % NH_3. Defizit 1.36 %. Verhältnis $Ca:P:Cl:NH_3 = 1:1.94:3.88:9.62$.

Einen dritten Versuch auf ähnlicher Basis führten wir aus, bei dem wir versuchten, das NH_4Cl von den übrigen Reaktionsprodukten durch flüssiges Ammoniak zu trennen. Wir konstruierten einen Apparat, in den etwas von der $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_4H_8O_2)$-Verbindung auf eine Asbestfilterschicht gebracht wurde. Sodann verflüssigten wir Ammoniak auf der Verbindung und durch geeignet angeordnete Hähne und ein Kühlbad liefsen wir die Flüssigkeit durch das Filter in eine Kugel hineinsaugen. Aus dieser liefsen wir sie verdampfen und sich auf dem festen Stoff im Filterrohr wieder verflüssigen. Diesen Vorgang wiederholten wir mehrfach, wobei sich allmählich ein fester Stoff in der Kugel ansammelte. Dieser Teil der ursprünglichen festen Substanz, der durch flüssiges Ammoniak ausgezogen war, wurde besonders analysiert. Er enthielt keinen Kalk, sondern ein Gemisch von NH_4Cl und $PO(NH_2)_3$; (4 Molekel des ersteren auf 1 Molekel des letzteren). Es scheint demnach, dafs $PO(NH_2)_3$ als solches in dem Reaktionsprodukt aus $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_4H_8O_2)$ und flüssigem Ammoniak vorhanden war, und nicht in der Form der Verbindungen $CaO.PO(NH_2)_3$.

$MgO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3)$.

Diese Verbindung stellten wir in derselben Weise wie die des Calciums dar. Die Äthylacetatlösung hat jedoch eine ausgesprochene Neigung übersättigt zu bleiben. Es können schöne Kristalle erhalten werden, die denen der Calciumverbindung sehr ähnlich aber gröfser sind. Die Prismen sind ziemlich breit und von 0.5—1.0 cm lang.

	Gefunden:		Berechnet:
	I	II	
MgO	8.55	8.56	8.74 %
P_2O_5	30.57	28.84	30.32
Cl	30.70	30.48	30.28
Äthylacetat (Diff.)	37.10	39.00	37.59

Die Analyse 2 bezieht sich auf ein Präparat, das erhalten wurde bei der Einwirkung von Äthylacetat auf vorher dargestelltes $MgO.3POCl_3$.

$MnO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3)$.

Bei der Herstellung dieses Präparates bildet sich gewöhnlich eine kleine Menge $MnCl_2$, von dem die Lösung in eine Kristallisierschale abgegossen wird. Die Verbindung bildet prachtvolle blafsrote Prismen, die dem Würfel ähneln und mehrere Millimeter lang sind.

	Gefunden:	Berechnet:
MnO	14.25	14.22 %
P_2O_5	28.34	28.48
Cl	28.76	28.44
Äthylacetat (Diff.)	35.11	35.27

Diese Verbindung leitet sich offenbar von $MnO.2POCl_3$ ab, wenngleich wir diese Substanz selbst nicht erhalten haben.

$$CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5.O.COC_6H_5).$$

Dies ist eine weifse Verbindung, die in kleinen Prismen kristallisiert und mäfsig in heifsem Äthylbenzoat löslich ist. Bei der Auflösung des festen Stoffes in Wasser scheidet sich der Ester unlöslich ab. Er wurde abgetrennt, in Äther gelöst, die ätherische Lösung gewaschen und getrocknet, der Äther verdunstet und der verbleibende Ester gewogen.

	Gefunden:	Berechnet:
CaO	8.50	9.21 %
P_2O_5	22.21	23.35
Cl	20.88	23.32
Äthylbenzoat	50.0	49.34
(Diff.)	55.46	

Die feste Substanz enthielt eine kleine Menge anhängenden Ester, den man nicht vollständig auf einer porösen Platte vertreiben konnte. Aus diesem Grunde wurde bei der folgenden Darstellung des Methylderivats der freie Ester entfernt durch Destillation bei 100° im Vakuum der Töplerpumpe.

$$CaO.P_2O_3Cl_4.2(CH_3.O.COC_6H_5).$$

	Gefunden:	Berechnet:
CaO	9.75	9.66 %
P_2O_5	24.97	24.48
Cl	23.25	24.45
Methylbenzoat (Diff.)	47.27	46.90

Kristallisation von $CaO.P_2O_3Cl_4.2(CH_3.CO.CH_3)$ aus Äthylacetat.

Ein Gramm frisch hergestelltes $CaO.P_2O_3Cl_4.2(CH_3CO.CH_3)$ wurde in der Wärme in etwa 50 ccm frisch destilliertem Äthylacetat aufgelöst. Beim Abkühlen schieden sich reichlich Kristalle aus, die bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferten, aus denen hervorgeht, dafs hier die Äthylacetatverbindung vorliegt.

	Gefunden:	Berechnet: $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5OCOCH_3)$
CaO	12.02	11.57 %
P_2O_5	29.97	29.34
Cl	29.33	29.31
Äthylacetat (Diff.)	35.29	36.39

Ein ähnlicher Versuch wurde ausgeführt durch Umkristallisieren der Äthylacetatverbindung aus Aceton. Es ergaben sich Kristalle der Acetonverbindung.

Versuche mit Diäthyloxalat und Äthyltrichloracetat.

Es ist bereits erwähnt worden (S. 86), dafs nach dem Verhalten der Gemische von CaO und $POCl_3$ bei 25° es wahrscheinlich ist, dafs eine Verbindung $CaO.3POCl_3$ schliefslich bei dieser Temperatur gebildet wird, wenn andauernd ein Überschufs von $POCl_3$ auf das zuerst entstehende $CaO.2POCl_3$ einwirkt.

Die Existenz von $CaO.3POCl_3$ ist bestätigt worden durch Versuche in Diäthyloxalat oder Äthyltrichloracetat.

Kalk löst sich ziemlich leicht in einem Gemisch von $POCl_3$ und einem dieser Ester beim Erhitzen auf 110°. Es ist zweckmäfsig, etwa 10 Gewichtsteile $POCl_3$ und 30 Gewichtsteile Ester auf 1 Teil Kalk anzuwenden. Die Lösung des Kalks ist nach 24 Stunden vollständig, und beim Abkühlen scheiden sich langsam gut ausgebildete Kristalle ab. Etwa eine Woche war erforderlich zur vollständigen Abscheidung aus der Oxalatlösung, wobei glänzende rhomboedrische Prismen von etwa 2 mm Länge entstanden. Leider bestanden diese Kristalle trotz ihres Aussehens nicht aus einer einheitlichen Verbindung. Es scheint, als ob die Verhältnisse folgendermafsen liegen. Zuerst bildete sich $CaO.2POCl_3$ oder $CaO.3POCl_3$ oder ein Gemisch beider, je nach der benutzten Konzentration. Unter dem Einflufs einer Spur Feuchtigkeit wird die Oxalesterverbindung von $CaO.P_2O_3Cl_4$ aus der Verbindung mit $2POCl_3$ gebildet. Feuchtigkeit wirkt auch auf $CaO.3POCl_3$ unter Ersatz von Chlor durch Hydroxyl und Bildung einer Verbindung, die sich nicht mit organischen Estern vereinigen kann. Es scheint sicher, dafs die Additionsfähigkeit dieser organischen Molekel beschränkt ist auf die Verbindungen der allgemeinen Formen $MeO.P_2O_3Cl_4$.

Die in Gegenwart von Oxal- und Trichloressigester erhaltenen Ergebnisse können auf diesem Wege erklärt werden. Aber wegen der komplizierten Natur des Problems ist es überflüssig, mehr als

eine Analyse mitzuteilen und zwar hauptsächlich um zu zeigen, dafs $CaO.3POCl_3$ gebildet wird. Die Analyse bezieht sich auf ein gut kristallisiertes Präparat von einem Versuch mit Oxalester.

CaO	10.00 %
P_2O_5	37.10
Cl	52.25
Oxalester (durch Titration mit $KMnO_4$)	5.19
Wasser (Diff.)	7.23

Ca : P : 1 : 2.92

Reaktion zwischen Kalk und Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Äther.

Im absolutem Äther reagiert Calciumoxyd langsam mit Phosphoroxychlorid unter Bildung der Verbindung $CaO.2POCl_3$. Diese Umwandlung kann im geschlossenen Rohr bei 25° in etwas mehr als drei Wochen bewirkt werden. Ein derartiges Rohr gab nach dieser Zeit eine feste Substanz, deren Analyse zu den folgenden Werten führte. CaO = 17.42 %; P_2O_5 = 37.15 %; Cl = 52.11 %; Differenzäther = 5.08 %; Verhältnis Ca : P : Cl : Äther = 1.24 : 2.08 : 5.88 : 0.28. Selbst unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln scheint sich eine kleine Menge der Verbindung $CaO.P_2O_3Cl_4(C_2H_5.O.C_2H_5)_2$ gebildet zu haben. Überdies ist das Calciumoxyd nicht vollständig umgewandelt. Führt man die Reaktion aus in einer mit Luftkühler versehenen Flasche, ohne besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, dafs der Äther durchaus frei von Feuchtigkeit ist, so verläuft die Reaktion viel energischer, so dafs der Äther bisweilen zu sieden beginnt. Unter diesen Verhältnissen entstehen gröfsere Mengen der Verbindung mit $P_2O_3Cl_4$. Etwas $CaO.2POCl_3$ ist jedoch immer vorhanden, und weil die Ätherverbindung sich abscheidet bevor aller Kalk in Lösung gegangen ist, so ist es schwierig ein reines Produkt zu erhalten. Die beste Darstellungsweise der Ätherverbindung, die wir fanden, bestand in der dauernden Einwirkung von Äther auf ein Oxalesterpräparat. Das Endprodukt der Einwirkung von Äther bestand aus kleinen glänzenden Rhomboedern. Bei der Auflösung in Wasser zeigte sich deutlich, dafs die Kristalle beträchtliche Mengen von Äther enthielten, während die Titration mit Permanganat erkennen liefs, dafs 10 % der organischen Bestandteile der Molekel Oxalester und nicht Äther waren.

	Gefunden:	Berechnet für $CaO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5.OC_2H_5)$:
CaO	12.57	12.28 %
P_2O_5	31.20	31.14
Cl	29.51	31.11
Oxalester	2.66	
Äther (Diff.)	30.71	32.45

Reaktionen von ZnO, CdO, CoO und CuO mit $POCl_3$ in Gegenwart von Äthylacetat.

Wir sind nicht imstande gewesen, kristallisierte organische Verbindungen bei der Einwirkung von ZnO auf $POCl_3$ und Äthylacetat zu erhalten.

Bei CdO bildete sich ein weifses Pulver, das nach mikroskopischer Beobachtung kristallinisch zu sein schien. Es war ganz unlöslich in Äthylacetat und die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

	CdO	P_2O_5	Cl	Äthylacetat (Diff.)
Vers. I.	57.20	5.48	33.35	11.49
„ II.	49.11	7.25	31.96	18.88

Die weifse Substanz ist offenbar ein Gemisch von $CdO.P_2O_3Cl_4.2(C_4H_8O_2)$ und $CdCl_2$ (das letztere war offenbar verbunden mit wechselnden Mengen Kristalläthylacetat). Versuch 1 z. B. kann folgendermafsen gedeutet werden:

Als $CdO.P_2O_3Cl_4.2(C_4H_8O_2) \cdots CdO = 4.94\,\%$; $P_2O_5 = 5.48\,\%$; $Cl = 5.48\,\%$; $C_4H_8O_2 = 6.78\,\%$ und es bleibt (durch Differenz) als $CdCl_2 \cdots CdO = 52.26\,\%$; $Cl = 27.87\,\%$; $C_4H_8O_2 = 4.71\,\%$. Atomverhältnis Cd : Cl in dem letzteren 1 : 1.93.

Die Reaktion zwischen CoO, Phosphoroxychlorid und Äthylacetat führt zur Bildung einer blauen Lösung, aus der analysierbare Substanz nicht isoliert werden konnte und eines blauen festen Körpers, der aus Kobaltchlorid mit etwas Äthylacetat bestand.

Mit CuO verläuft die Reaktion ähnlich wie mit CdO; wenn grofse Mengen von CuO und $POCl_3$ im Verhältnis zum Äthylacetat benutzt werden, so kann die Reaktion sehr heftig sein. Kupfer geht nicht in Lösung. Das feste Produkt scheint komplizierter zu sein als in anderen Fällen und ist wahrscheinlich ein Gemisch von CuP_2O_6, $CuO.P_2O_3Cl_4.2(C_4H_8O_2)$ und $CuCl_2$ (in Verbindung mit etwas Äthylacetat), wie sich aus den folgenden analytischen Daten ergibt.

	CuO	P_2O_5	Cl	Äthylacetat (Diff.)
Vers. I.	38.88	24.58	33.59	10.52
„ II.	39.33	14.58	35.51	18.58

Reaktion zwischen $CaCl_2$ und $POCl_3$ in Gegenwart von Äthylacetat.

Reines wasserfreies Calciumchlorid wurde zu einem kleinen Überschufs von $POCl_3$ in Äthylacetatlösung gegeben, und das Gemisch in einer Flasche mit Luftkühler und Chlorcalciumtrockenrohr zum Sieden in einem Ölbad erhitzt. Es trat Reaktion ein, HCl entwickelte sich stetig und $CaCl_2$ gingen langsam in Lösung. Nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit von ungelöstem Chlorid abgegossen und in einem Exsikkator zur Kristallisation aufgestellt. Wie bereits angegeben, erwiesen sich die Kristalle nach Zusammensetzung und Eigenschaften als identisch mit den Kristallen von CaO. $P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5.O.CO.CH_3)$ aus CaO. Es waren einige Kristalle von Versuch 2, die bei dem Versuch auf Seite 94 mit flüssigem Ammoniak behandelt wurden.

	Gefunden:		Berechnet:
	I	II	
CaO	11.88	11.80	11.57 %
P_2O_5	30.22	29.81	29.34
Cl	29.87	30 10	29.31
Äthylacetat (Diff.)	34.76	35.07	36.39

Ein ganz ähnliches Ergebnis erhielt man bei Anwendung von Methylbenzoat an Stelle von Äthylacetat, wobei die Verbindung $CaO.P_2O_3Cl_4.2(CH_3.O.CO.C_6H_5)$ entstand.

$MgCl_2$ reagiert viel schneller als $CaCl_2$ unter ähnlichen Verhältnissen. In etwa 20 Minuten tritt vollständige Auflösung ein. Die erhaltenen Kristalle hatten nach der Analyse die Zusammensetzung $MgO.P_2O_3Cl_4.2(C_2H_5O.CO.CH_3)$.

	Gefunden:	Berechnet:
MgO	8.69	8.74 %
P_2O_5	30.28	30.32
Cl	30.40	30.29
Äthylacetat (Diff.)	37.48	37.58

Zum Schlufs wünschen wir, den Herren R. Kingan, F. O. Rice und E. T. Williams für die Hilfe bei der Herstellung einiger der beschriebenen Präparate unseren Dank auszusprechen.

Liverpool, University, William Gossage Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1911.

Die thermische Bildung von Kaliummanganat aus Braunstein und Kaliumhydroxyd.[1]

Von

F. Bahr und O. Sackur.

Mit 7 Figuren im Text.

Die seit langem bekannte und technisch verwertete Oxydation des Braunsteins in alkalischer Schmelze ist in letzter Zeit gleichzeitig von dem einen von uns[2] sowie von Askenasy und Klonowski[3] einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Während Sackur, um möglichst einfache der theoretischen Erklärung zugängliche Verhältnisse zu schaffen, nur verdünnte schmelzflüssige Lösungen des Manganats in Kalium- und Natriumkarbonat studierte, haben Askenasy und Klonowski in engerem Anschluſs an die Bedürfnisse der Technik die Bildung des Manganats aus Braunstein und Kali bei Überschuſs des ersteren quantitativ verfolgt. Beide Untersuchungen führten zu dem Resultat, daſs die Bildung des Manganats aus Braunstein und Kaliumhydroxyd oder -karbonat und Luftsauerstoff nach der Gleichung

$$MnO_2 + 2KOH + {}^1/_2O_2 = K_2MnO_4 + H_2O,$$

bzw.

$$MnO_2 + K_2CO_3 + {}^1/_2O_2 = K_2MnO_4 + CO_2$$

niemals vollständig verläuft, sondern schon nach wesentlich geringerer Sauerstoffaufname Halt macht. Nach Sackur hört die Oxydation in überschüssigem geschmolzenen Kaliumkarbonat stets auf, wenn das verwendete Mangan den Oxydationsgrad[4] 1.6 erreicht hat, unabhängig von Temperatur und den Mengenverhältnissen der beteiligten Stoffe, wenn also ein Manganoxyd von der Zusammensetzung $Mn_5O_{13} = 2MnO_2.3MnO_3$ entstanden ist. Weitere Messungen zeigten, daſs dieses saure Oxyd 8 Molekeln Alkali-Oxyd zu binden und

[1] Nach der Dissertation von F. Bahr, Breslau 1911.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43**, 381. 448; **44**, 777; *Z. f. Elektrochem.* **16**, 649.

[3] *Z. f. Elektrochem.* **16**, 104.

[4] Verhältnis der Atome aktiven Sauerstoffs zu Mangan. Es ist also der Oxydationsgrad des $K_2MnO_4 = 2$, der des $MnO_2 = 1$.

daher das Salz $Mn_5O_{13}.8K_2O = 2(MnO_2.K_2O).3(MnO_3.2K_2O)$ Kalium-Manganimanganat) zu bilden vermag.

Bei den bei wesentlicher tieferer Temperatur angestellten Versuchen der anderen Forscher, bei denen nicht eine schmelzflüssige Lösung, sondern ein festes Produkt während der Oxydation entstand, wurden nicht konstante, sondern je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Ausbeuten an Manganat erhalten. Im günstigsten Falle wurden etwa 66% des angewendeten Kali in Manganat übergeführt, bei den meisten Versuchen jedoch weniger als 60%. Zur Erklärung dieser Tatsachen wird angenommen, dafs das Kaliummanganat K_2MnO_4 bei hoher Temperatur in Manganit und Sauerstoff zerfällt und dafs die Oxydation des Braunsteins bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Partialdruck des Sauerstoffs nur dann vollständig verlaufen kann, wenn der Dissoziationsdruck des Manganats bei dieser Temperatur kleiner als der angewendete Partialdruck des Sauerstoffs ist. Weitere Versuche über die Dissoziation eines aus wässeriger Lösung dargestellten Manganats zeigten, dafs K_2MnO_4 bei ca. 600° einen Dissoziationsdruck von etwa $^1/_5$ und bei 668° von etwa einer Atmosphäre besitzt.

Durch diesen Befund wird ohne weiteres erklärt, dafs man selbst bei Verwendung von reinem Sauerstoff als Oxydationsmittel oberhalb 670° niemals reines Manganat aus Braunstein und Kali erhalten kann. Andererseits müfste man unterhalb dieser Temperatur vollständige Oxydation (d. h. eine Ausbeute von 100% nach Askenasy) erwarten, falls die Sauerstoffaufnahme des Braunsteins lediglich durch diese Dissoziation des Manganats begrenzt würde. Dies ist offenbar nicht der Fall, denn auch bei viel tieferen Temperaturen kommt die Oxydation bereits früher zum Stillstand.

Die Anschauungen von Askenasy und Klonowski sind also zur vollständigen Aufklärung dieser unvollständigen Oxydation des Braunsteins nicht ausreichend, ebensowenig sind dies aber auch die früheren Versuche des einen von uns. Falls die Reaktion zwischen Braunstein und Kali, wie zuerst vermutet wurde, zur Bildung eines komplexen Manganimanganats von der Zusammensetzung $Mn_5O_{13}.5K_2O = 3K_2MnO_3.3K_2MnO_4$ führen würde, so müfsten die Versuche von Askenasy und Klonowski zu einer Ausbeute von genau 60% des angewendeten Kalis führen. Wenn auch diese Ausbeute bei zahlreichen Versuchen ungefähr erreicht wurde, so ist sie doch in einzelnen Fällen überschritten worden. Es erschien uns daher notwendig das Problem noch einmal in Angriff zu nehmen. Zu diesem

Zwecke haben wir einige Versuche von ASKENASY wiederholt und die Dissoziationsdrucke der beim Zusammenschmelzen von Kali und Braunstein entstehenden festen Produkte wechselnden Oxydationsgrades bestimmt. Wir wollen im folgenden für diese auf thermischem Wege erhaltenen Stoffe den Namen Manganimanganate der Kürze halber beibehalten, obgleich es sich in der Regel, wie sich herausstellen wird, nicht um wohldefinierte chemische Verbindungen, sondern um feste Lösungen handelt.

Experimentelles.

Bei der Herstellung der erforderlichen Präparate wurden im allgemeinen die von ASKENASY und KLONOWSKI l. c. beschrittenen Wege eingeschlagen. Abgewogene Mengen reinen Braunsteins hergestellt nach der von R. J. MEYER und RÖTGERS[1] angegebenen Methode, wurden in entsprechenden Mengen geschmolzenen Kaliumhydroxyds, dessen Prozentgehalt vorher durch Titration mit Salzsäure bestimmt worden war, im Ni-Tiegel eingetragen und das so entstandene feinkörnige Aggregat in der Reibschale pulverisiert. Hierauf wurde dasselbe in ein mit einem Gaseinleitungsrohr versehenes Glasgefäfs gebracht und im elektrischen Ofen unter ständigem Durchleiten von trockener Luft auf 300—500° C erhitzt. Oft gelang ein vollständig staubfeines Pulverisieren erst nach 12—15 stündigen Erhitzen. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde eine abgewogene Menge nach der Methode von Bunsen mit Salzsäure gekocht und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen und titriert. In dem im Destillierkolben verbleibenden Rückstand wurde das Mangan nach der Methode von VOLHARD bestimmt, die in der von SACKUR[2] angegebenen Weise zur Ausführung gelangte. Zur Messung der Dissoziationsdrucke wurde im wesentlichen der Apparat verwendet wie er von dem einen

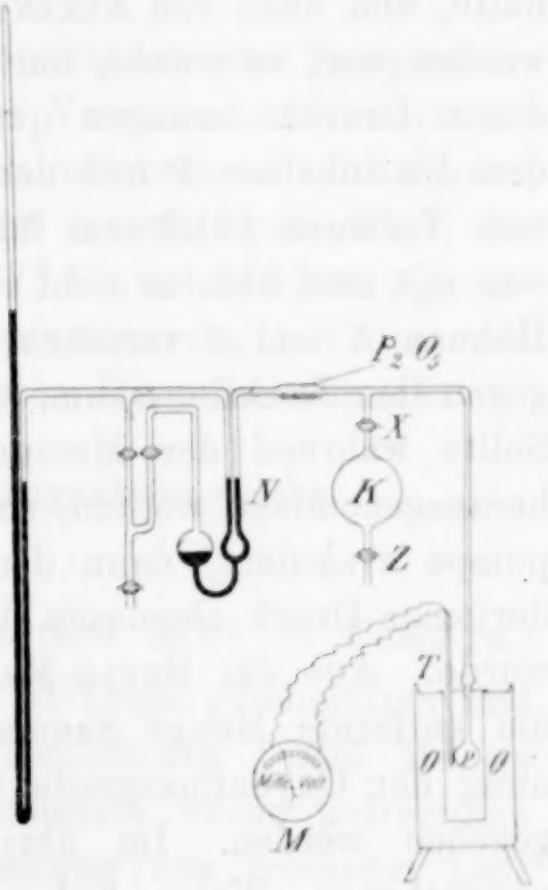


Fig. 1.

[1] *Z. anorg. Chem.* **57**, 104.

[2] *Ber.* **43**, 382.

von uns früher[1] beschrieben worden ist; nur der jenseits des U-Rohres *N* liegende Teil erfuhr eine den Umständen entsprechende Abänderung, die in Fig. 1 wiedergegeben ist. Das Rohr *N* wurde mit einem Phosphorpentoxydrohr versehen, um die den alkalischen Präparaten stets mit Hartnäckigkeit anhaftenden Spuren Wasserdampfes mit Sicherheit von der Druckwirkung ausschliefsen zu können und weiter geführt bis zu dem elektrischen Ofen *O*. An seinem unteren Ende wurde ein langhalsiger Platinkolben von ungefähr 8 cm Länge und 5 ccm Inhalt angeschmolzen, der zuvor mit einer abgewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz beschickt worden war. Da sich schon bei den ersten Versuchen zeigte, dafs eine Entnahme von Sauerstoff eine Erniedrigung des Dissoziationsdruckes zur Folge hatte, und auch von Askenasy und Klonowski Ähnliches beobachtet worden war, so wurde, um die mit der Sauerstoffentnahme verbundenen Druckänderungen quantitativ verfolgen zu können, zwischen dem Platinkolben *P* und dem P_2O_5-Rohr ein nach einer Glaskugel *K* vom Volumen 121.3 ccm führendes Rohr abgezweigt. Die Glaskugel war mit zwei absolut dicht schliefsenden mit Ramsaygrease gefetteten Hähnen *X* und *Z* versehen, welche es gestatteten, dieselbe sowohl gegen den Reaktionsraum, wie gegen die Atmosphäre abzuschliefsen. Sollte während der Messung ein bestimmtes Quantum Sauerstoff herausgenommen werden, so wurde die Kugel *K* mit der Quecksilberpumpe evakuiert, dann der Hahn *X* geöffnet und am Manometer derjenige Druck abgelesen, bei welchem der Hahn wieder geschlossen wurde. Aus der Boyle-Mariotteschen Gleichung ergab sich dann die entfernte Menge Sauerstoff. Für die hierauf erfolgte Berechnung der Oxydationsgrade wird im theoretischen Teil ein Beispiel gegeben werden. Im übrigen wurde der Apparat in der l. c. angegebenen Weise bedient. Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe des Platin-Iridium-Thermoelementes *T*, dessen elektromotorische Kraft an einem Millivoltmeter von Kaiser und Schmidt abgelesen wurde. Vor Beginn der Versuche wurde das Thermoelement mit einem in der Deutschen Reichsanstalt geeichten Thermoelement verglichen und durch Bestimmung der Schmelzpunkte des reinen Aluminiums (657°), Chlorkaliums (776°) und Chlornatriums (805°) geprüft.

Bevor zur Messung der Manganimanganate übergegangen wurde, wurde ein Versuch angestellt, die Dissoziationsdrucke des reinen Braunsteins zu bestimmen, welcher insofern ein gewisses Interesse

[1] F. Bahr, *Z. anorg. Chem.* **71**, 79.

bot, als die Untersuchungen von ASKENASY und KLONOWSKI nach der statischen Methode andere Werte geliefert haben als die von R. I. MEYER und RÖTGERS l. c. nach der dynamischen Methode erhaltenen. Der Grund hierfür könnte vielleicht in der verschiedenen Herstellungsmethode des MnO_2 gesucht werden, welche die beiden Autoren zur Verwendung gelangen liefsen. Leider erwies sich das hier benutzte nach MEYER und RÖTGERS hergestellte Präparat als so reaktionsträge, dafs es, obwohl mehrere Tage darauf verwendet wurden, nicht gelang, zuverlässige Messungen anzustellen. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert sehr lange Zeiträume und geht oft aus unerklärlichen Gründen sprungweise vonstatten. Da die Reaktion

$$2MnO_2 = Mn_2O_3 + O$$

bei diesem Präparat scheinbar nicht reversibel ist, und Temperaturschwankungen bei so langer Dauer des Versuches unvermeidlich sind, so ist es bei der Steilheit der Braunsteinkurve sehr schwer, übereinstimmende Werte zu erzielen. Der zuverlässigste Wert, der erhalten werden konnte, wurde bei 572° C zu 816 mm Quecksilber gefunden, also in leidlicher Übereinstimmung mit dem von MEYER und RÖTGERS zu 564° C bestimmten Dissoziationspunkt.

Die Dissoziationsdrucke der Manganimanganate.

1. Versuch.

(Kaliummanganimanganat aus Braunstein und KOH — Präp. 1 a.)

11.40 g 88.5%iges KOH wurden im Ni-Tiegel geschmolzen und 7.820 g MnO_2 entsprechend der Zusammensetzung 1 Mol Mn zu 1 Mol K_2O zugesetzt. Die erstarrte Schmelze wurde pulverisiert und im elektrischen Ofen unter Durchleitung von trockener Luft erhitzt. Vor dem Analysieren wurde jedesmal sorgfältig im Achatmörser pulverisiert. Den Fortgang der Sauerstoffaufnahme zeigt Tabelle 1. Die erste Reihe enthält die Temperaturen in Celsiusgraden, die zweite enthält die Anzahl Stunden, welche die Erwärmung währte in fortlaufender Reihenfolge, die dritte den jeweilig erreichten Oxydationsgrad.

Tabelle 1.

t in °	Stunden	O/Mn
410°	10	1.35
400	8	1.48
400	4	1.50

Beim Oxydationsgrad 1.50 wurde der Versuch abgebrochen und der Platinkolben P (Fig. 1) mit 2.51 g der Substanz beschickt. Anfangs befanden sich im Gramm derselben $7.61 \cdot 10^{-3}$ g-Atome aktiver Sauerstoff und $5.07 \cdot 10^{-3}$ Mole Mangan. In Tabelle 2 sind die erhaltenen Druckwerte aufgezeichnet. Die erste horizontale Reihe enthält die aus dem Reaktionsraum mit Hilfe der Kugel K entnommenen Kubikzentimeter Sauerstoff bei 760 mm Druck und 25° C. In den Vertikalreihen sind unter t die Temperaturen in Celsiusgrad, unter p die Dissoziationsdrucke in Millimeter Quecksilber angegeben.

Fig. 2 zeigt die Drucke als Funktionen der Temperatur. Wie ersichtlich verläuft die Kurve des Dissoziationsdruckes nach jeder

Tabelle 2.

Entzogener Sauerstoff[1]	0 ccm		20.93		14.02		10.25	
	t	p	t	p	t	p	t	p
	555°	46	637°	147	567°	18.5	680°	39
	584	97.5	658	188	623	44.5	760	54
	639	216	668	235.5	660	63.2	889	79
	670	300	692	321	686	80.8	991	109
					693	86		
					754	117		
					811	164		
					879	301		

Volumen des Reaktionsraumes = 20.3 ccm.

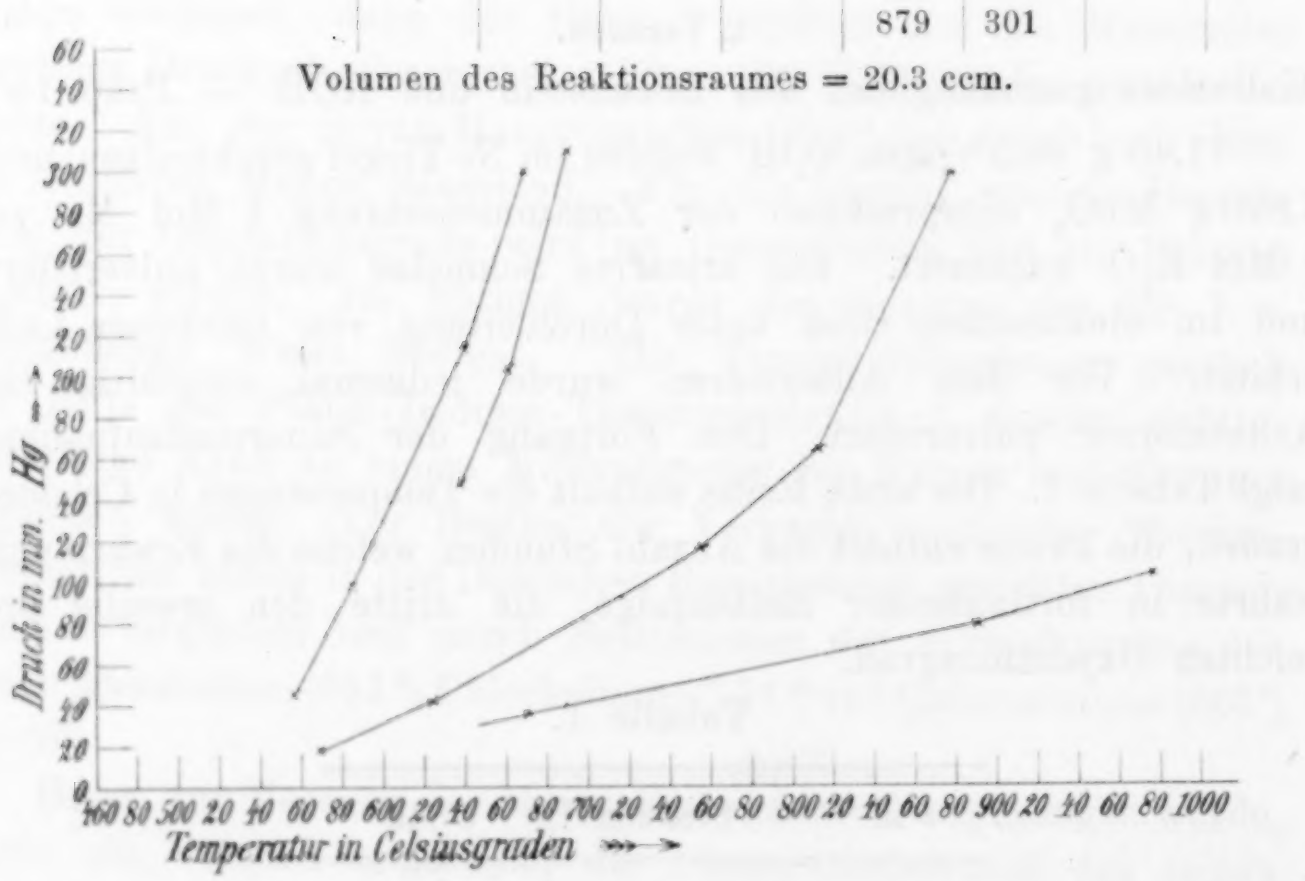


Fig. 2. Dissoziationsdrucke des Manganimanganats aus MnO_2 (Präp. 1a).

[1] Reduz. auf 25° C u. 760 mm.

Sauerstoffentnahme tiefer als zuvor, die gleiche Erscheinung tritt auch bei allen folgenden Versuchen zutage. Die Einstellung des Dissoziationsdruckes geht hier ganz im Gegensatz zu den Versuchen mit reinem Mangandioxyd aufserordentlich rasch vor sich und folgt kleinen Temperaturschwankungen fast momentan, wofür folgende Tabelle 3 ein Beispiel geben soll.

Tabelle 3.

Zeit	t in °	p
$3^h 40'$	680°	39
$4^h 00'$	760	54
$4^h 15'$	889	79.1
$4^h 20'$	987	102
$4^h 23'$	991	109

2. Versuch.

Präparat 1 b.

Das gleiche Präparat, wie im 1. Falle wurde weitere 12 Stunden auf ca. 310° C erhitzt, wobei sein Oxydationsgrad auf O/Mn = 1.55 stieg. Dann wurden 3.528 g desselben in den Platinkolben gebracht. Ein Gramm enthielt $7.925 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte Sauerstoff und $5.07 \cdot 10^{-3}$ Mole Mangan.

Das Resultat der Druckmessungen ist in Tabelle 4 aufgezeichnet, die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher.

Nachdem die letzte quantitative Sauerstoffentnahme erfolgt war, wurde bei Hahn Z (Fig. 1) die Qecksilberpumpe angeschlossen und während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von 1000° evakuiert. Der dann im Kolben verbleibende Rückstand wurde herausgespült und analysiert. Er lieferte beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge eine mäfsig grün gefärbte Lösung und einen unlöslichen Rückstand. Der lösliche Anteil ergab, dafs in der im Kolben zurückgebliebenen Substanz noch 3.2% K_2MnO_4 enthalten waren. Das Gesamtverhältnis O/Mn wurde zu 1.03 gefunden. Dies weist darauf hin, dafs als Endresultat der Dissoziation ein Körper von der Zusammensetzung K_2MnO_3 und dem Oxydationsgrad 1.00 entsteht, welcher keinen Sauerstoffdruck besitzt, doch werden die letzten Reste des abzuspaltenden Sauerstoffs mit grofser Hartnäckigkeit festgehalten.

Die in Fig. 3 wiedergegebenen Druckdiagramme zeigen in der Nähe von 830° eine merkwürdige Erscheinung. Zunächst nimmt

Tabelle 4.

Entzogener Sauerstoff	0 ccm		24.56		23.20		31.88	
	t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
	478°	4.0	556°	21.5	557°	20.5	587°	45.4
	557	38.5	583	43.3	571	31.0	596	52.0
	595	80.8	613	91.1	597	57.8	645	100
	609	108.5	623	111	601	65	718	213.5
	645	245	655	226.5	643	150	760	289
			669	315.6	648	164	798	327
					655	214	831	345
					668	249	889	524.5
					679	293	882	577
					681	306		
					737	611		
Entzogener Sauerstoff	0.97		25.31		5.61		9.11	
	t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
	617°	73	624°	13.5	720°	20	1050°	63
	676	158	645	17.0	811	34.1	988	50.0
	700	194	732	38.3	846	38.2	969	42.5
	721	218.5	750	44.3	871	45.6	950	34.3
	757	258	808	68.5	908	58.4	911	25
	776	284	869	83.2	938	66	855	15.7
	848	330.5	916	104.5	965	79	793	9
	904	397	921	108	1029	100	761	6
	912	417	974	130				
	925	442	1034	150				
	929	445						

Volumen des Reaktionsraumes 12.88 ccm.

die Steigung der Kurven 4 und 5 stetig ab, nachdem dieselben einen Wendepunkt durchschritten haben, was leicht auf die während der Messung zunehmenden Verarmung der Druck liefernden Substanz an Sauerstoff zurückgeführt werden kann, da ja der Oxydationsgrad ständig in demselben Mafse abnimmt, wie Sauerstoff zur Erfüllung des Reaktionsraumes benötigt wird. Bei obiger Temperatur aber tritt ein plötzliches erneutes Ansteigen der Kurve ein. Da der zur Verwendung gelangte und aus Nitrat hergestellte Braunstein noch Spuren von Salpetersäure enthielt (auch Meyer und Rötgers geben an, dafs die letzten Reste der

Salpetersäure nur schwer aus dem Braunstein entweichen), so lag die Vermutung nahe, dafs bei dieser Temperatur eine Zersetzung des vielleicht vorhandenen Nitrats vor sich geht, und die entstehenden nitrosen Gase, ohne den Partialdruck des O_2 zu beeinflussen, den Gesamtdruck erhöhen, zumal die Quecksilberkuppe im

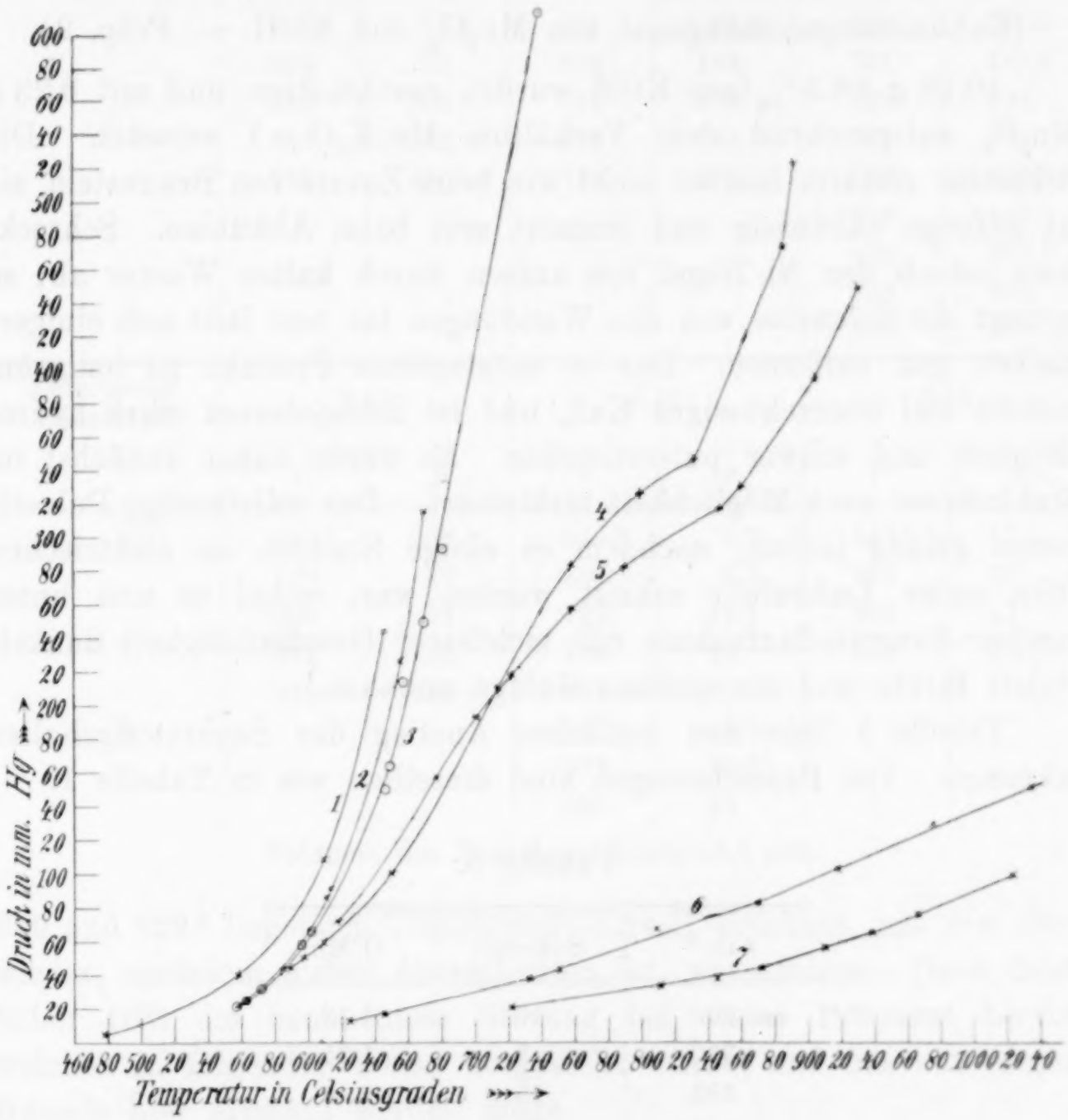


Fig. 3. Dissoziationsdrucke des Manganimanganats aus MnO_2 (Präparat 1b).

U-Rohre *N* deutliche Anzeichen einer chemischen Veränderung erkennen liefs. Zur Prüfung dieser Vermutung wurde bei der 4. Messungsreihe (Tabelle 4) die höchste Temperatur konstant erhalten und entgegen allen vorhergehenden Erfahrungen ein langsamer zeitlicher Anstieg des Druckes beobachtet. Dann wurde der Kolbeninhalt von aufsen abgeschreckt, und der im Reaktionsraum zurückgebliebene Sauerstoff herausgepumpt in der Hoffnung, die Verunreinigungen würden mit herausgeschafft werden. Die dann resultierende Messungsreihe 5

zeigt aber dieselbe Erscheinung, wenn auch in etwas geringerem Maſse. Daher wurde dasselbe Präparat ($Mn:K_2O = 1$) noch einmal aus Mn_2O_3 und KOH hergestellt, nachdem der Braunstein zuvor auf Rotglut erhitzt und zerstört worden war.

3. Versuch.

(Kaliummanganimanganat aus Mn_2O_3 und KOH. — Präp. 2.)

10.18 g 88.5 %iges KOH wurden geschmolzen und mit 6.28 g Mn_2O_3 entsprechend dem Verhältnis $Mn:K_2O = 1$ versetzt. Die Schmelze erstarrt hierbei nicht wie beim Zusatz von Braunstein, sie ist anfangs zähflüssig und erstarrt erst beim Abkühlen. Schreckt man jedoch den Ni-Tiegel von aufsen durch kaltes Wasser ab, so springt die Schmelze von den Wandungen los und läfst sich einigermafsen gut entfernen. Das so entstandene Produkt ist hellgrün, enthält viel überschüssiges Kali, und ist infolgedessen stark hydroskopisch und schwer pulverisierbar. Es wurde daher zunächst im Stahlmörser nach Möglichkeit zerkleinert. Das vollständige Pulverisieren gelang jedoch, nachdem es einige Stunden im elektrischen Ofen unter Luftzufuhr erhitzt worden war, wobei es sich unter rascher Sauerstoffaufnahme mit sichtbarer Geschwindigkeit dunkelviolett färbte und ein poröses Gefüge annahm.

Tabelle 5 läfst den zeitlichen Anstieg des Sauerstoffgehaltes erkennen. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Tabelle 1.

Tabelle 5.

t in °	Stunden	O/Mn
ca. 300	16	1.19
390	3	1.25
395	15	1.46
345	39	1.66
310	21	1.66

2.49 g des zuletzt erhaltenen Produktes vom Oxydationsgrad 1.66 wurden in den Platinkolben eingeführt. Das Gramm enthielt $8.13 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte Sauerstoff und $4.89 \cdot 10^{-3}$ Mole Mangan. Die Resultate der Druckmessungen zeigt Tabelle 6.

Sonderbarerweise zeigt auch das zugehörige, in Fig. 4 wiedergegebene Druckdiagramm des aus salpetersäurefreiem Mn_2O_3 hergestellten Präparates ähnliche Anomalien, wie die in Fig. 3 erwähnten. Der Druck bleibt auf Kurve 3 in dem ganzen zwischen

Tabelle 6.

Entzogener Sauerstoff	0 ccm		33.95		27.7	
	t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
	449°	4.8	548°	19	634°	108.5
	521	15.4	571	32.5	671	151.5
	596	95	634	134	701	185.5
	599	104	665	265	720	202
	657	372	678	344	742	223
	668	490	710	500	759	236.6
					819	255
					829	255.5
					888	278
					967	312

Entzogener Sauerstoff	5.45		6.42		6.54	
	t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
	648°	22.1	640°	5.1	847°	17
	720	47	680	8.5	879	23
	809	71	727	15.1	962	47
	911	135	786	29	989	52.1
	989	180	821	41		
			901	60.5		
			929	70.7		
			987	94		

Volumen des Reaktionsraumes 16.7 ccm.

819 und 829° liegenden Temperaturintervall konstant, um erst dann wieder, nachdem dieses überschritten ist, anzusteigen. Noch deutlicher tritt die beobachtete Störung bei einem Präparat hervor, welches in folgender Weise hergestellt wurde, und das aus diesem Grunde hier erwähnt werden möge.

4. Versuch.

Präparat 3.

11.56 g 88.5 %iges KOH wurden geschmolzen und mit 14.39 g Mn_2O_3 entsprechend dem Verhältnis $Mn:K_2O = 2$ versetzt. Das so erhaltene Präparat wurde wie im vorhergehenden pulverisiert und unter Luftzufuhr im elektrischen Ofen auf 300—400° erhitzt. Schon nach 16 stündigem Erhitzen hatte es einen Oxydationsgrad von 1.05 erreicht, welcher trotz wiederholten langandauernden Durchleitens von Luft bei den verschiedensten im angegebenen Intervall liegen-

den Temperaturen sich nicht mehr änderte. Eine leicht anzustellende Berechnung zeigt, dafs der Oxydationsgrad 1.05 der Zusammensetzung $2(Mn_5O_{13}.5K_2O) + 5Mn_2O_3$ entspricht. Es hat sich also nur dasjenige Mangandioxyd weiter oxydieren können, welches das zur Neutralisation einer zweibasischen Säure mit einem Atom Mangan erforderliche Kali vorfand, und zwar ist auch hier die

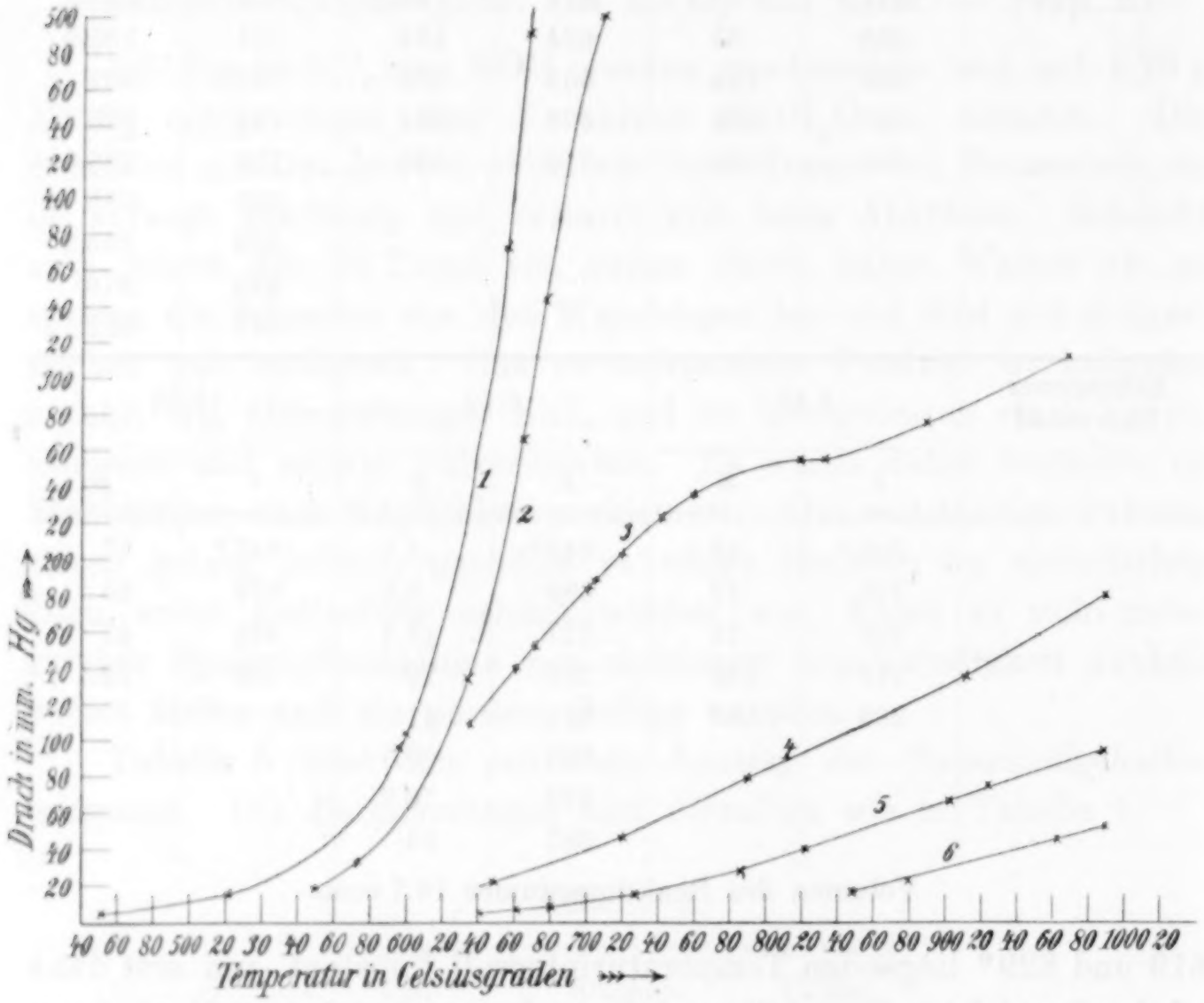


Fig. 4. Dissoziationsdrucke des Manganimanganats aus Mn_2O_3 (Präparat 2).

Oxydation nicht bis zur Bildung von K_2MnO_4 fortgeschritten, sondern sie hat in der häufig beobachteten Weise beim Oxydationsgrad 1.6 Halt gemacht. Das Kurvenbild, welches bei der Untersuchung des so erhaltenen Präparates resultierte, gleicht im allgemeinen dem der vorhergehenden, nur wurden anfangs höhere Druckwerte gefunden, deren einige sogar bis auf die von Askenasy bestimmte Dissoziationsdruckkurve des Braunsteins fielen, wahrscheinlich hatten sich aus dem überschüssigen Mn_2O_3 unter den angegebenen Verhältnissen geringe Mengen Braunsteins gebildet.

Besonders erörtert mögen hier nur diejenigen Kurven werden, bei denen die genannten Anomalien auftreten. Den in den Platinkolben gegebenen 3.841 g Substanz, die pro Gramm $7.50 \cdot 10^{-3}$ Atom-

gewicht Sauerstoff und $7.05 \cdot 10^{-3}$ Mole Mangan enthielten, waren bis zur Erreichung der in Tabelle 7 wiedergegebenen Druckwerte in Summa 64.7 ccm Sauerstoff entzogen worden.

Tabelle 7.

Zeit	t in °	p	Zeit	t in °	p
$10^h 20'$	647°	55.4	$2^h 48'$	882°	99
$10^h 50'$	701	92.6	$2^h 50'$	919	113
$11^h —$	763	135.0	$3^h —$	832	73
$11^h 25'$	792	151	$3^h 15'$	816	70.6
$11^h 30'$	797	144	$3^h 20'$	809	69.0
$11^h 35'$	800	139.6	$3^h 30'$	806	73.2
$11^h 38'$	801	132.5	$3^h 35'$	799	89.4
$11^h 43'$	804	124.4	$3^h 38'$	786	82
$11^h 47'$	806	119	$3^h 43'$	774	73
$12^h —$	809	112.1	$3^h 50'$	707	40
$12^h 15'$	809	110.5	$3^h 55'$	683	30
$12^h 35'$	817	106.7	$4^h —$	648	12
$1^h 40'$	831	91			

Die in Tabelle 7 enthaltenen Werte zeigen auf Koordinatenpapier das in Fig. 5 wiedergegebene Bild. Bei etwa 790° tritt

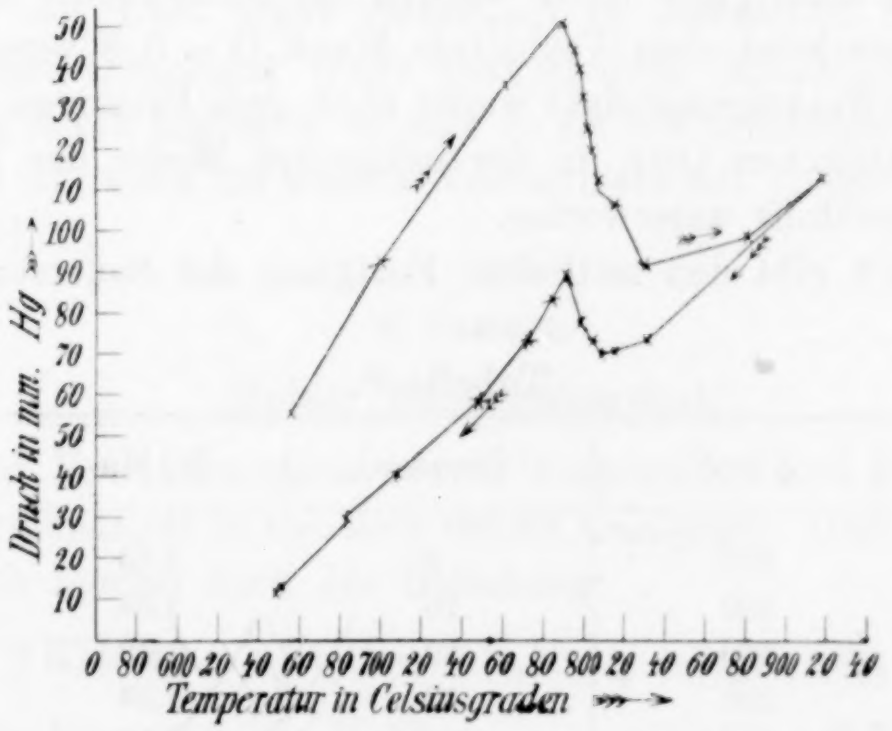


Fig. 5.

plötzlich mit steigender Temperatur ein heftiges Sinken des Druckes ein, das auch noch langsam fortschreitet, wenn die Temperatur konstant gehalten wird. Dieses Sinken währt ungefähr bis 830°, von wo an die Kurve wieder erst allmählich, dann stärker ansteigt.

Geht man jetzt wieder mit der Temperatur zurück, so bewegt man sich auf einer Kurve, die etwas tiefer verläuft als die Erwärmungskurve, die aber zwischen 810 und 790° ganz dasselbe merkwürdige Phänomen zeigt, wie die erste. Die Ursache der Druckabnahme mit steigender Temperatur ist also in einem nahezu reversiblen Vorgang zu suchen. Da die Präparate stets gewisse Mengen von Kaliumkarbonat enthalten, so liegt der Verdacht nahe, dafs dieses vielleicht beim Schmelzen in dem fraglichen Temperaturintervall den drucklieferndenden Körper lösen und bei seinem Erstarren wieder freigeben könnte, wodurch dann diese merkwürdige Erscheinung bedingt werden könnte. Doch wurde dieses Problem nicht weiter verfolgt, da es für die vorliegende Arbeit keine wesentliche Bedeutung besitzt.

5. Versuch.

(Manganimanganat mit 8 Molekülen K_2O aus Braunstein — Präp. 4.)

Nachdem nunmehr die Dissoziationsdrucke derjenigen Produkte, welche auf 1 Atom Mangan 1 Molekül K_2O enthielten, also dem zuerst von SACKUR[1] vermuteten Manganimanganat von der Formel $Mn_5O_{13}.5\,K_2O$ entsprachen, an vielen Beispielen untersucht worden waren, wurde ein Präparat hergestellt, das auf 5 Atome Mangan 8 Moleküle K_2O enthielt.

10.42 g 88.5%iges KOH wurden im Schmelzflufs mit 18.32 g MnO_2 entsprechend dem Verhältnis $Mn:K_2O = 5:8$ vereinigt. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde nach dem Erstarren pulverisiert und im elektrischen Ofen in der bekannten Weise der Einwirkung des Luftsauerstoffs unterworfen.

Tabelle 8 gibt den zeitlichen Fortgang der Sauerstoffaufnahme wieder.

Tabelle 8.

t in °	Stunden	O / Mn
380	6	1.25
400	10	1.54
350	20	1.59
280	12	1.59
380	32	1.59

Wie aus den Zahlen der dritten Kolumne hervorgeht, kommt hier die Sauerstoffaufnahme genau wie es SACKUR in den geschmolzenen Alkalikarbonaten beobachtete ungefähr beim Oxydationsgrad

[1] *Ber.* **43**, 387

1.6 zum absoluten Stillstand. Es war also anzunehmen, falls die resultierenden Körper identisch sind, dafs das vorliegende Präparat bei der Untersuchung im Mefsapparat bis 1000° keine mefsbaren Drucke besitzen würde. Diese Annahme bestätigte sich.

2.46 g wurden in den Kolben gegeben. Anfangs zeigte sich schon bei tiefen Temperaturen ein erheblicher Druck, aber schon beim einmaligen Öffnen der evakuierten Kugel sank dieser Druck so tief, als ob aus der Substanz nichts nachgeliefert würde. Es wurde daher die Temperatur gleich auf 1000° gesteigert und nachdem durch öfteres Verbinden der evakuierten Kugel mit dem Reaktionsraum insgesamt 7.58 ccm = $0.62 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte Sauerstoff (Normalbedingungen) entzogen worden waren, war selbst bei Steigerung der Temperatur über 1000° kein wahrnehmbarer Druck mehr vorhanden. Die zurückgebliebene Substanz hatte den Oxydationsgrad O/Mn 1.54. Dafs der Oxydationsgrad der nicht dissoziierenden Substanz nicht den theoretisch geforderten Wert 1.6 besitzt, hat höchstwahrscheinlich darin seinen Grund, dafs bei der Zubereitung der Schmelze stets ein kleiner Teil des angewandten Hydroxyds infolge des beim Entweichen der Wasserdämpfe auftretenden Schäumens verspritzt, wodurch dann immer ein kleiner Überschufs an Mangan vorhanden ist. Die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft wirkt vermutlich in demselben Sinne. Auch sind die auf trockenem Wege hergestellten Substanzen unmöglich durch und durch homogen, so dafs es als ein befriedigendes Resultat anzusehen ist, wenn die wahren Verhältnisse mit einiger Annäherung erfüllt sind.

6. Versuch.

(Reines Kaliummanganat.)

Reines Kaliummanganat wurde hergestellt durch Eintragen von Kaliumpermanganat in siedende starke Kalilauge. Das Permanganat zesetzt sich hierbei nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 2\,KOH = 2\,K_2MnO_4 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

und das in konzentrierter Kalilauge schwer lösliche K_2MnO_4 scheidet sich als dunkel kristallinische Masse ab. Diese wurde zentrifugiert, abgesaugt und mit einer konzentrierten kalten Kaliumkarbonatlösung gewaschen. Das so erhaltene Präparat wurde über P_2O_5 getrocknet und mehrmals analysiert. Der aus den Analysenresultaten berechnete Oxydationsgrad schwankte zwischen den Werten 1.99 und 2.01,

Tabelle 9.

Entzogener Sauerstoff	5.12		1.96		16.23		17.14	
	t in °	p	t in °	p	t in °	p	t in °	p
	507	11	503	6.4	600	109.8	606	124
	513	13.2	618	169	642	294	631	234
	516	15.1	653	381.5	667	532.5	633	243.3
	543	27.3					661	469
	561	40.9						
	572	52.6						
	577	60						
	610	138.5						
	614	154.3						
	629	221.0						
	667	531.8						

Entzogener Sauerstoff	16.20		7.20		15.2		7.32	
	t in °	p	t in °	p	t in °	p	t in °	p
	614	130	622	136	650	181	605	58.1
	626	175	573	46	680	240	648	81.6
	662	361	589	62.5	717	288	690	105.6
	665	386	600	77.4	737	307	745	140.4
			631	159.6			799	170
			664	319			847	194
			685	460				

Entzogener Sauerstoff	5.55		2.42		2.83	
	t in °	p	t in °	p	t in °	p
	531	5.9	685	12.5	642	4.1
	586	11	821	37.4	796	17.8
	669	23.3	928	77	866	29
	750	45.2			930	46.3
	833	75				
	881	93				
	918	109				

Vol. des Reaktionsraumes = 16.5 ccm.

so dafs 2.00 als der wahre Oxydationsgrad angenommen werden mufste. Der Gehalt an reinem K_2MnO_4 betrug 91.3 %.

2.278 g dieser Substanz entsprechend 2.077 g reinem K_2MnO_4 wurden in den Platinkolben gebracht und die in der folgenden Tabelle 9 enthaltenen Dissoziationsspannungen gemessen. Vor Be-

ginn der eigentlichen Messungen mufste ebenso wie bei ASKENASY und KLONOWSKI (l. c.) eine kleine Menge Sauerstoff entfernt werden, die entweder von in der Substanz noch vorhandenem, unzersetztem oder beim Auswaschen der Kalilauge neugebildetem Permanganat herrührte. Dann stellten sich die Gleichgewichte rasch ein und

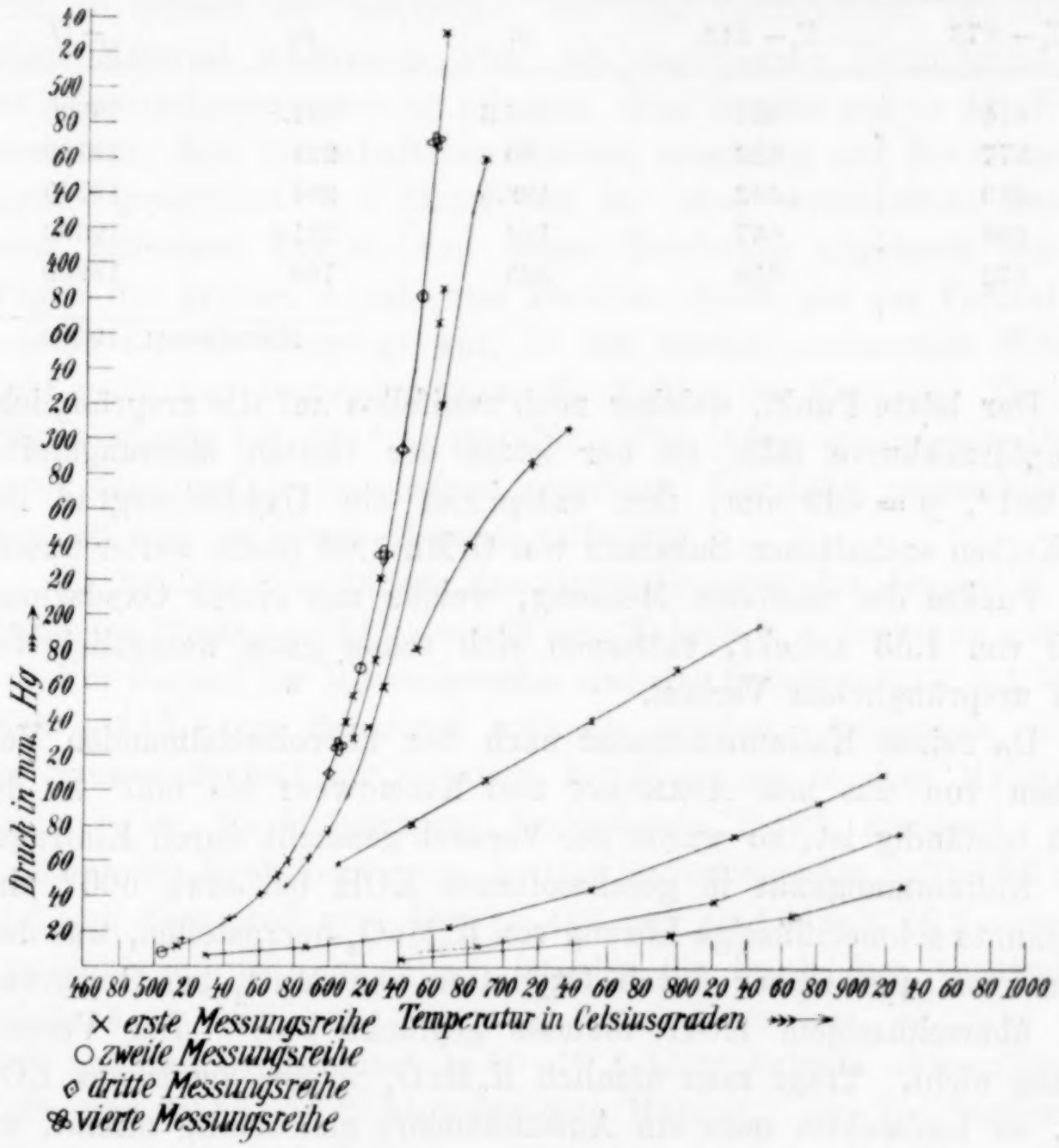


Fig. 6.

waren gut reproduzierbar. Die in Tabelle 9 enthaltenen Werte sind in Fig. 6 graphisch dargestellt. Wie aus derselben hervorgeht, ist auch hier die Sauerstoffentnahme mit einer Erniedrigung des Dissoziationsdruckes verknüpft, doch tritt diese Erniedrigung erst ein, wenn dem System ein bestimmtes Quantum Sauerstoff entzogen worden ist. Während der ersten vier Messungsreihen bewegen wir uns ständig auf der gleichen Kurve, was aufser durch die Zeichnung auch dadurch bestätigt wird, dafs die Resultate der Messungsreihen

in der verschiedensten Weise kombiniert dieselbe Wärmetönung ergeben. In Tabelle 10 sind die berechneten Wärmetönungen wiedergegeben bezogen auf die Zersetzung eines Molekulargewichtes K_2MnO_4.

Tabelle 10.

$T_1 - 273$	$T_2 - 273$	p_1	p_2	$-Q$
614	667	154.3	531.5	19300
577	629	60	221	19100
610	642	138.5	294	19200
606	667	124	531.5	19600
572	618	525	169	18900
			Mittelwert:	19200

Der letzte Punkt, welcher noch zweifellos auf die ursprüngliche Dampfdruckkurve fällt, ist der letzte der vierten Messungsreihe, $t = 661^0$, $p = 469$ mm, ihm entspricht ein Oxydationsgrad der im Kolben enthaltenen Substanz von O/Mn 1.60 (siehe weiter unten). Die Punkte der nächsten Messung, welche mit einem Oxydationsgrad von 1.53 anhebt, entfernen sich schon ganz wesentlich von dem ursprünglichen Verlauf.

Da reines Kaliummanganat nach den übereinstimmenden Versuchen von uns und Askenasy und Klonowski bis 600° an der Luft beständig ist, so wurde der Versuch gemacht durch Eintragen von Kaliummanganat in geschmolzenes KOH bei etwa 500° eine verdünnte schmelzflüssige Lösung von K_2MnO_4 herzustellen, was dem einen von uns früher durch Oxydation von MnO_2 bei Gegenwart von überschüssigem KOH niemals geglückt war.[1] Der Versuch gelang nicht. Trägt man nämlich K_2MnO_4 in geschmolzenes KOH ein, so beobachtet man ein Aufschäumen; gleichzeitig nimmt, wie die Analyse ergab, der Oxydationsgrad des gelösten Mangan von 2 auf 1.60 ab. Es tritt offenbar eine Zersetzung des Manganats ein nach der Gleichung:

$$5\,K_2MnO_4 + 6\,KOH = Mn_5O_{13}.8\,K_2O + 3\,H_2O + O_2.$$

Dies steht im Einklang mit den Dissoziationsmessungen, nach denen das komplexe Kalium-Manganimanganat einen wesentlich geringeren Sauerstoffdruck besitzt als das Manganat, also viel beständiger ist.

[1] *Ber.* **43**, 381.

Theoretisches.

Wollen wir uns jetzt darüber klar werden, welcher Zusammenhang zwischen dem Oxydationsgrad der Manganimanganate und ihrem Dissoziationsdruck besteht, und ob derselbe durch die beiden Veränderlichen, Oxydationsgrad und Temperatur, eindeutig bestimmt wird, so müssen wir versuchen, aus dem vorhandenen experimentellen Material Aufschluſs über die isotherme Veränderlichkeit des Dissoziationsdruckes zu erhalten. Das konnte nur in der Weise geschehen, daſs die erhaltenen Kurven sorgfältig auf Koordinatenpapier gezeichnet und dann die zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Drucke von dieser Zeichnung abgelesen wurden. Wegen der groſsen Anzahl von Punkten, durch die der Verlauf der meisten Kurven festgelegt war, ist die hierbei eintretende Willkür nicht groſs und übersteigt kaum die Fehler der Messung. Die Isotherme wurde bei 661° C gewählt. Für jeden gefundenen Punkt wurde dann der Oxydationsgrad berechnet. Der dabei eingeschlagene Weg sei hier an einem Beispiel erläutert:

Es handele sich darum, den Oxydationsgrad für den auf S. 118 erwähnten Punkt $t = 661°$, $p = 469$ mm (Tabelle 9, 4. Reihe) zu suchen.

Vor Beginn der Messungsreihe sind der Substanz 5.12 + 1.96 + 16.23 + 14.14 ccm Sauerstoff entzogen worden. Aufserdem nimmt der Sauerstoffgehalt der Substanz kontinuierlich in dem Maſse ab, wie der im Reaktionsraume herrschende Druck zunimmt. Das Volumen des Reaktionsraumes beträgt im vorliegenden Falle 16.5 ccm. 16.5 ccm Sauerstoff vom Drucke 469 mm sind gleich 10.2 ccm von Atmosphärendruck, im ganzen ist also die im Kolben vorhandene Substanz um 50.65 ccm Sauerstoff ärmer geworden. Dieselbe enthielt anfänglich insgesamt $21.10 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte aktiven Sauerstoffs und $10.55 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte Mangan. Da die Sauerstoffentnahme bei 25° C vorgenommen wurde, so sind 24.2 ccm = 2.10^{-3} Atomgewichten Sauerstoff. 50.65 ccm sind demnach gleich $4.18 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichten und es folgt:

$$O/Mn = \frac{21.10 - 4.18}{10.55} = 1.605.$$

Die folgende Tabelle 11 gibt die für Präparat 1a, 1b und 2, sowie für das reine Kaliummanganat berechneten Oxydationsgrade mit den zugehörigen Dissoziationsdrucken bei 661° C wieder. In Fig. 7 sind die gefundenen Isothermen abgebildet, indem der Oxydationsgrad als Abszisse, der zugehörige Druck als Ordinate auf-

Tabelle 11.

Präparat 1a		Präparat 1b	
O / Mn	*p*	O / Mn	*p*
1.45	272	1.53	380
1.31	204	1.42	255
1.23	63	1.33	210
1.16	35	1.19	116
		1.08	21
Präparat 2		**K_2MnO_4**	
O / Mn	*p*	O / Mn	*p*
1.60	415	1.605	469
1.395	244	1.49	362
1.215	140	1.44	301
1.155	27	1.343	206
1.095	7	1.302	90
		1.27	21
		1.25	9
		1.22	6

getragen sind. Ein Blick auf das so entstandene Bild lehrt, dafs als Endprodukt der thermischen Sauerstoffabspaltung, sowohl des aus wässeriger Lösung gewonnenen reinen Manganats, sowie auch der auf trockenem Wege erhaltenen Manganimanganate das Kaliummanganit mit dem Oxydationsgrad 1.00 anzusehen ist, welches, wie erwähnt, auch bei 1000° noch keinen mefsbaren Sauerstoffdruck besitzt. Die Isotherme des Kaliummanganats allerdings fällt in ihrem Haupteil so steil ab, dafs es so scheinen will, als ob dieselbe nicht auf den Punkt mit dem Oxydationsgrad 1.00, sondern auf einen weiter nach links liegenden Punkt höheren Oxydationsgrades zustrebt. Askenasy und Klonowski, welche bei einer von ihnen angestellten ähnlichen Messung die gleiche Beobachtung gemacht haben, fühlten sich aus diesem Grunde veranlafst zu der Annahme, dafs der Endpunkt der Dissoziation schon vor der Bildung des reinen Manganits erreicht würde. Doch wird dieser Einwand entkräftet, einerseits dadurch, dafs die Manganatkurve scharf nach rechts umbiegt, bevor sie die Abszissenachse erreicht, um sich derselben ganz allmählich zu nähern, andererseits durch den Umstand, dafs die Dissoziationsdrucke der sauerstoffarmen Manganimanganate

sämtlich wesentlich höher liegen, als die des entsprechend zersetzten reinen Manganats. Die Manganimanganate liegen stets in äufserst fein verteilter Form vor und besitzen gegenüber dem aus wässeriger Lösung kristallisierten K_2MnO_4 eine wesentlich gröfsere Oberfläche; sie werden also die zuverlässigeren Dissoziationsdrucke geben gerade

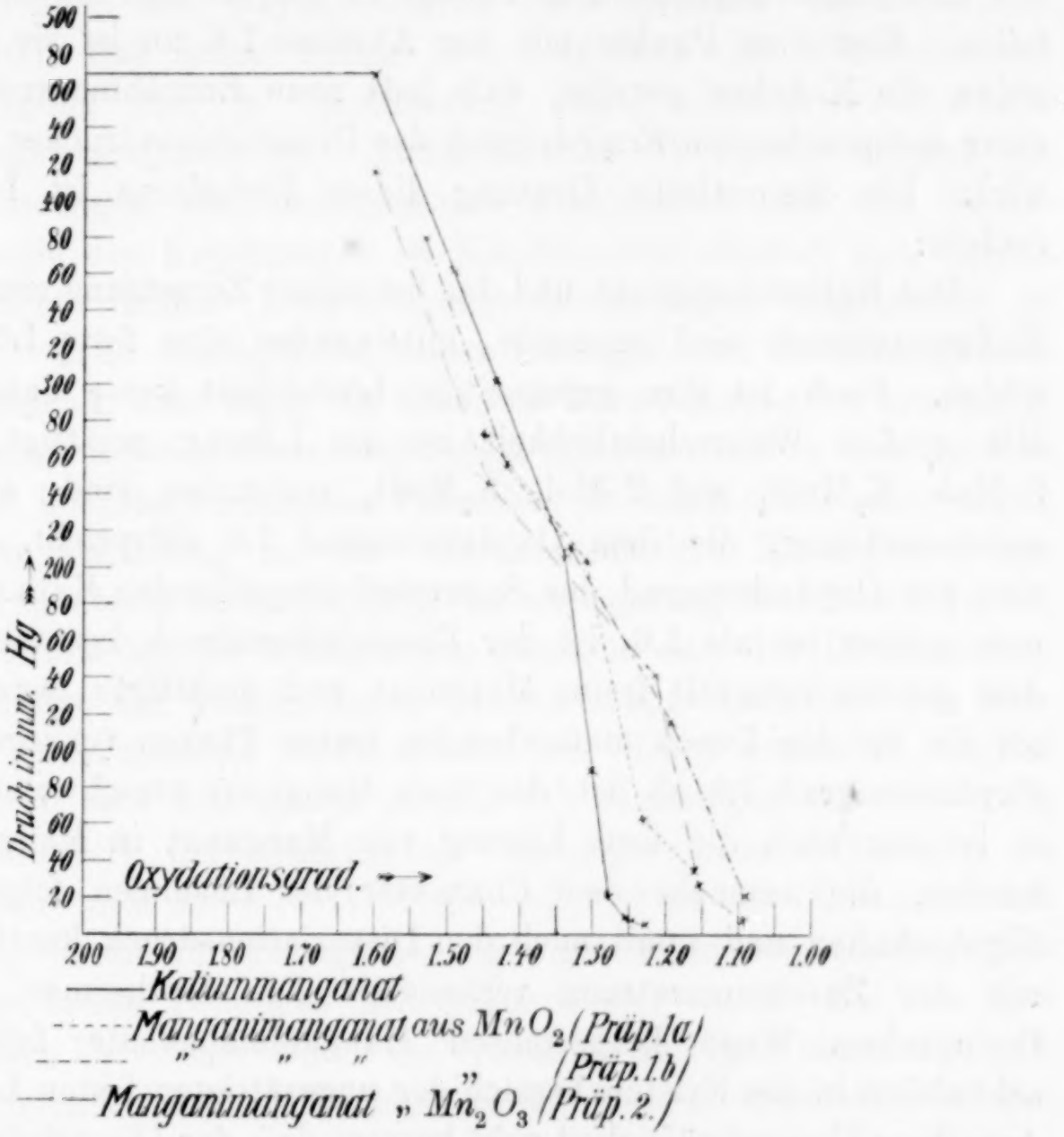


Fig. 7. Isotherme Druckänderungen des Kaliummanganats und der Manganimanganate. $t = 661^0$ C.

in dem Gebiete, in welchem eine Verarmung an Sauerstoff an der Oberfläche des Präparates leicht eine Erniedrigung des Druckes hervorrufen kann, die den wahren Tatbestand verdeckt.

Die Erkenntnis übrigens, dafs K_2MnO_3 keinen Sauerstoffdruck äufsert, besitzt einige Bedeutung für die technische Gewinnung des Kaliummanganats aus Braunstein und Kali auf trockenem Wege, denn sie annulliert die von ASKENASY anfänglich diskutierte Bedingung, dafs hierbei die Temperatur von 460^0 C, bei welcher reiner Braunstein den Dissoziationsdruck von $^1/_5$ Atm. besitzt, nicht überschritten

werden sollte. Die Sauerstoffdrucke des reinen Braunsteins sind ohne jeden Belang, sobald es sich um alkalihaltige Produkte handelt.

Betrachten wir nun die Zersetzungsisotherme des Kaliummanganats für sich, so sehen wir, dafs dieselbe am Beginn horizontal verläuft, entsprechend der Tatsache, dafs sämtliche Punkte der ersten Messungsreihen in Tabelle 11 auf ein und dieselbe Kurve fallen. Erst vom Punkte mit der Abszisse 1.6 an ist sie so stark gegen die X-Achse geneigt, dafs jede neue Entnahme von O_2 von einer entsprechenden Erniedrigung des Dissoziationsdruckes begleitet wird. Die theoretische Deutung dieses Verhaltens ist folgendermafsen:

Das Kaliummanganat und das bei seiner Zersetzung entstehende Kaliummanganit sind imstande, miteinander eine feste Lösung zu bilden. Doch ist ihre gegenseitige Löslichkeit keine unbegrenzte. Mit grofser Wahrscheinlichkeit ist die Lösung gesättigt, sobald 3 Mole K_2MnO_4 auf 2 Mole K_2MnO_3 vorhanden sind, einer Zusammensetzung, die dem Oxydationsgrad 1.6 entspricht. Solange also der Oxydationsgrad des Sauerstoff abspaltenden Kaliummanganats gröfser ist als 1.6, ist der Dissoziationsdruck konstant, da in dem ganzen Intervall freies Manganat und gesättigte feste Lösung als die für den Druck mafsgebenden festen Phasen vorliegen. Vom Oxydationsgrad 1.6 ab ist das freie Manganat verschwunden, und es ist nur noch die feste Lösung von Manganat in Manganit vorhanden, die nunmehr dem Charakter der Lösungen folgend ihre Eigenschaften und somit auch den Dissoziationsdruck kontinuierlich mit der Zusammensetzung verändert. Die Isothermen der auf thermischem Wege hergestellten Manganimanganate fallen ausschliefslich in den Existenzbereich der ungesättigten festen Lösungen. Aus ihrer Unregelmäfsigkeit geht hervor, dafs der Dissoziationsdruck durch den Oxydationsgrad nur annähernd bestimmt wird und in zweiter Linie eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit ist.

Wenden wir nun diese neu gewonnene Einsicht in die bei der Zersetzung des Manganats sich abspielenden Vorgänge an auf die bei der thermischen Bildung desselben gemachten Erfahrungen, so geht daraus hervor, dafs bei der Oxydation des zunächst sich bildende Manganits durch den Luftsauerstoff lediglich die festen Lösungen von Manganat in Manganit entstehen. Die Sauerstoffaufnahme hört auf, sobald die Sättigungskonzentration derselben erreicht ist. Der Ausscheidung des reinen Manganats aus der festen Lösung setzen sich offenbar Reaktionswiderstände entgegen, über deren Natur wir vorläufig nichts

aussagen können. Würde stets nur absolute Sättigung erreicht werden, so dürfte, wenn man den Oxydationsgrad 1.6 als Grenze gelten läfst, die Ausbeute an Manganat nie mehr als 60% des angewandten KOH betragen. In der Tat hat aber ASKENASY mehrmals 65.5—65.8% erhalten. Ebenso wurde auch bei meinen Versuchen einmal der Oxydationsgrad 1.66 erreicht. (S. Tabelle 5, Seite 110.) Das deutet darauf hin, dafs auch das Phänomen der Übersättigung hier in Erscheinung tritt. Dieser Fall stünde keineswegs vereinzelt da. Auch LOTHAR WÖHLER, welcher die festen Lösungen der verschiedenen Platinoxyde und des Sauerstoffs, sowie des Kupferoxyds im Kupferoxydul studiert hat, hat zu wiederholten Malen Übersättigungserscheinungen beobachtet; er schreibt:[1] „Die Analogie der festen Lösungen mit den flüssigen ist so weitgehend, dafs sogar die bekannte Übersättigung bei konstanter Temperatur mit dem Dissoziationsgase mit Sauerstoff in einer grofsen Zahl von übereinstimmenden Versuchen zu beobachten war, wobei dann die Auslösung zu der charakteristischen Erscheinung isothermer, spontaner und plötzlicher Drucksteigerung Veranlassung gab". Auch WÖHLER hat die Beobachtung gemacht, dafs der Dissoziationsdruck infolge der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit der Substanzen keine absolute Stoffkonstante ist. Doch müfste es möglich sein, durch eine sehr grofse Anzahl von Messungen die durch die Verschiedenheit der Oberflächen hervorgerufenen Störungen zu eliminieren und auf diesem Wege vielleicht zu der Erkenntnis zu gelangen, ob die für flüssige Lösungen geltenden Gesetzmäfsigkeiten auch die festen Lösungen beherrschen oder nicht. Bei den hier angestellten Versuchen scheint die Annahme durchaus berechtigt, dafs die höchsten erhaltenen Druckwerte die jeweils wahrscheinlichsten sind, da als störende Einflüsse ja nur die erwähnten Verarmungserscheinungen der Oberfläche anzusehen sind. Man würde also vielleicht das wahre Bild der Isotherme erhalten, indem man eine Linie zieht, welche die übrigen Isothermen von oben berührt. Diese Linie ist anscheinend die Gerade, welche den Endpunkt des horizontalen Verlaufs der Isotherme mit dem Endpunkt der Abszissenachse verbindet.

Interessant ist, dafs die hier vorliegende gesättigte feste Lösung in ihrem Oxydationsgrad der Verbindung $Mn_5O_{13}.8K_2O$ entspricht, welche überhaupt keinen mefsbaren Dissoziationsdruck besitzt und sich nur im Alkaligehalt von ihr unterscheidet. Es ist hierin wieder ein Hinweis darauf zu erblicken, welche enge Beziehungen zwischen

[1] *Z. f. Elektrochem.* **1911**, 99.

Lösung und chemischer Verbindung bestehen und wie unscharf oft die Grenze zwischen beiden wird; denn es sind offenbar dieselben Molekularvalenzen, welche hier einerseits die Sättigungskapazität einer Lösung, andererseits die stöchiometrischen Verhältnisse einer chemischen Verbindung bedingen.

Zusammenfassung.

1. Durch Messung der Dissoziationsdrucke des reinen Kaliummanganats und verschiedener auf thermischem Wege erhaltener Präparate wechselnden Mangan- und Sauerstoffgehaltes wurde festgestellt, dafs die durch Temperatursteigerung bewirkte Dissoziation des Kaliummanganates nach der Gleichung:

$$K_2MnO_4 = K_2MnO_3 + {}^1/_2O_2$$

erfolgt und dafs das hierbei entstehende Manganit mit dem Kaliummanganat eine feste Lösung bildet, deren Sättigung dem Oxydationsgrade 1.6, d. h. der Zusammensetzung

$$3K_2MnO_4.2K_2MnO_3$$

entspricht. Hieraus erklärt sich auch die bei der thermischen Bildung des Kaliummanganats aus Braunstein und KOH gemachte Beobachtung, dafs niemals mehr als einige 60% Ausbeute erreicht werden; denn bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff entstehen nur die festen Lösungen nicht aber das reine Manganat.

2. Es wurde beobachtet, dafs die von Sackur[1] in geschmolzenem Karbonat gefundene Verbindung $Mn_5O_{13}.8K_2O$ auch in reinem Zustande bis zu einer Temperatur von 1000° keine mefsbaren Dissoziationsdrucke liefert.

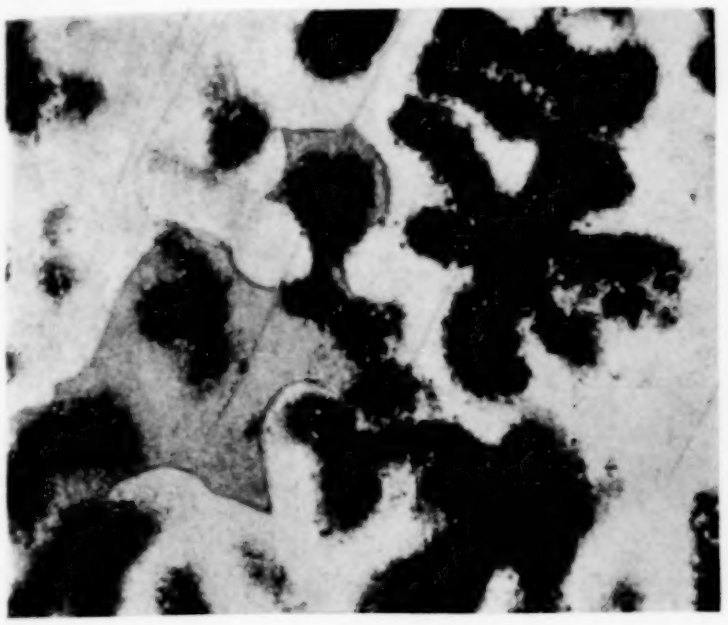
3. Es wurde beobachtet, dafs sich reines Kaliummanganat zersetzt, wenn man es in geschmolzenes Kaliumhydroxyd einträgt, indem sich ein Reaktionsprodukt vom Oxydationsgrad 1.6 bildet, welches höchstwahrscheinlich der von Sackur gefundenen Verbindung $Mn_5O_{13}.8K_2O$ entspricht.

[1] *Ber.* **44**, 777.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1911.

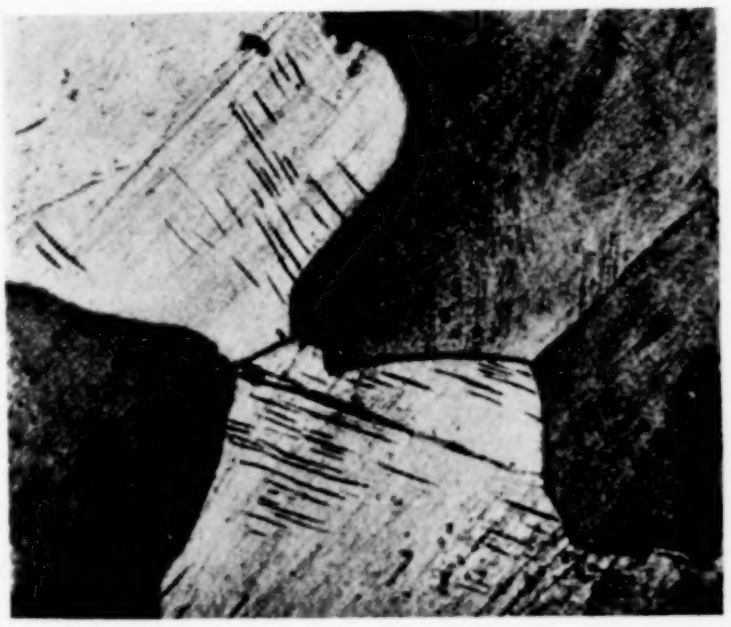
Legierungen: Mg-Cd.



20.0 Atom-% Cd



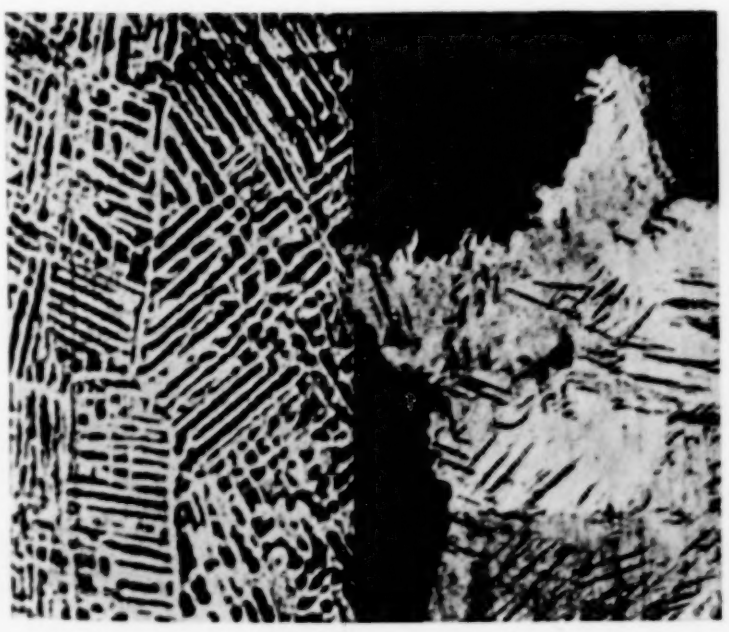
22.5 Atom-% Cd



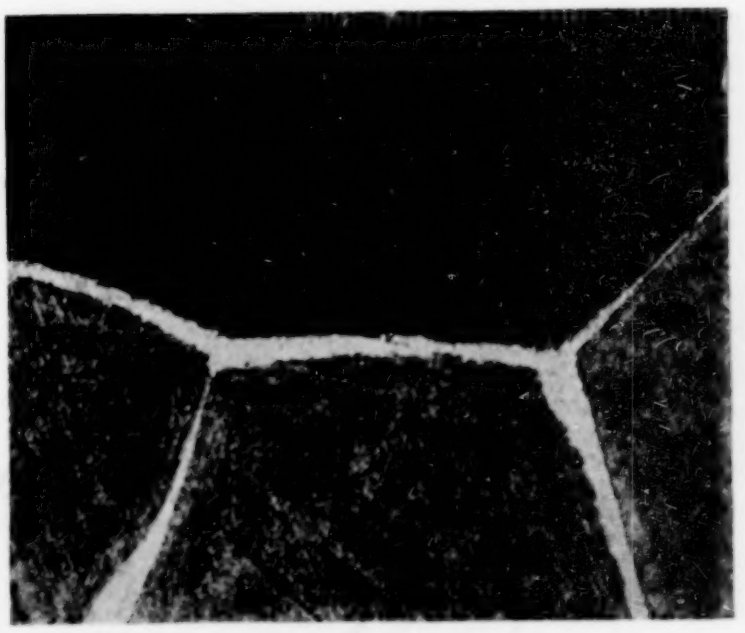
35.0 Atom-% Cd



50.0 Atom-% Cd



60.0 Atom-% Cd



85.0 Atom-% Cd

Vergrößerung: 100.

G. G. Urasow.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Untersuchungen über die ultramikroskopische Struktur von Gallerten mit Hilfe des Spalt- und Kardioid-Ultramikroskops.

Von

Wilhelm Bachmann.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

I. Frühere Arbeiten über Strukturen der Gallerten.

Unter den Problemen, welche die Kolloidchemie auf ihrer heutigen Entwicklungsstufe kennt, hat namentlich die Frage nach dem geometrischen Bau der Gallerten, ihrer Ein- oder Mehrphasigkeit, bei Vertretern verschiedenster Disziplinen der Naturwissenschaft Beachtung gefunden. Bei der Bedeutung, welche die Kenntnis der Gelstrukturen für die Beurteilung vieler biologischer Vorgänge hat, ist es nicht verwunderlich, dafs die Mehrzahl der bis heute vorliegenden Untersuchungen von Botanikern, Zoologen und Physiologen zusammengetragen wurde. Von diesen rühren auch zumeist die Theorien her, die man sich im Laufe der Zeit über den Bau der Gele bildete. Einer der ersten, der sich bestimmte Vorstellungen von der Struktur jener Gebilde machte, ist der Botaniker K. v. Nägeli.[1] Er schuf die Micellartheorie. Im Gegensatz zu den „nicht organisierten“ Körpern (Salzen, Zucker usw.) vermögen nach ihm die „organisierten“ im allgemeinen eine „molekulare Lösung“ nicht einzugehen, wofern sie sich überhaupt lösen, z. B. Eiweifs, Stärke, Cellulose. Stoffe wie diese zerfallen vielmehr beim Versuche sie zu lösen in „Micelle“ (Molekülgruppen).

So, wie nun bei kristalloid gelösten Körpern deren Molekeln zwischen den Wasserteilchen vereinzelt verteilt sind, finden sich in den Lösungen der „organisierten“ Stoffe zwischen den Wasserteilchen die „Micelle“ (Molekülgruppen) vor.[2] Diese tragen nach Nägeli kristallinisches Gepräge. Die Lösungen heifsen Micellarlösungen. Bis zur Grenze der Sichtbarkeit nimmt Nägeli fünf

[1] K. v. Nägeli, Theorie der Gärung, München 1879, S. 121 ff.

[2] l. c. S. 98.

Gröfsenstufen der „molekularen Verhältnisse“ an: 1. Atome der chemischen Elemente, 2. Moleküle, 3. Pleone (Molekülgruppen der Kristallwasser führenden Substanzen — Hydropleone —, ferner der Doppelsalze, Alaune usw.), 4. Micelle, 5. Micellverbände (teilweise dem mikroskopischen Gebiet angehörig).[1]

Wie sich NÄGELI den Bau von Gallerten denkt, geht aus folgenden Bemerkungen dieses Forschers hervor:

„Die Micelle vereinigen sich aus einer Micellarlösung auf zwei verschiedene Arten zu Verbänden, entweder in regelmäfsiger Art, wobei sie nach den nämlichen Regeln zu einem Kristalloid zusammentreten, wie die Moleküle oder Pleone zu einem Kristall (. . . . .), — oder in unregelmäfsiger Weise, indem sie sich beliebig, bald mehr baumartig, bald mehr netzartig, aneinander hängen. Diese unregelmäfsigen Verbände sind entweder getrennt in der opalisierenden Flüssigkeit, oder sie hängen alle zusammen und bilden eine stehende Gallerte.“[2] Die einzelnen Micelle solcher Verbände sind durch Wasserhüllen voneinander getrennt. Der innere Zusammenhang des Ganzen wächst mit der gegenseitigen Annäherung der Micelle (also mit Verminderung der trennenden Wasserschicht).[3]

„Wahrscheinlich kommt Micellbildung nicht blofs bei den organisierten Körpern und in den aus denselben erhaltenen Micellarlösungen vor. Der gallertartige Zustand, in welchem die Kieselsäure und andere unorganische Verbindungen auftreten, die Unfähigkeit dieser Verbindungen zu diosmieren“, . . . „deuten mit grofser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dafs auch hier die Bildung von Micellen und Micellverbänden Platz greift.“[4]

Diese Auffassungsweise NÄGELIs teilte in der Folge (in seinen ersten auf Gallerten bezüglichen Arbeiten) J. M. VAN BEMMELEN. Er erweiterte die Anwendbarkeit der Theorie nach dem Vorgange von COHN (1884) auch auf anorganische Körper, so insbesondere auf das Gel der Kieselsäure,[5] wiewohl es sich hier im Gegensatz zu den von NÄGELI betrachteten quellungsfähigen Stoffen um ein quellungsunfähiges Gel handelt, bei dem Wasseraufnahme und -abgabe sich in ganz verschiedener Weise vollziehen müssen wie bei NÄGELIS Substanzen.[6] In der Tat konnte VAN BEMMELEN, gestützt auf lang-

[1] l. c. S. 128.
[2] l. c. S. 126—127.
[3] l. c. S. 127.
[4] l. c. S. 126.
[5] *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), S. 233 ff.
[6] Vgl. z. B. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 486 bzw. 494; ebenso Wo. OSTWALD, Grundrifs d. Kolloidchemie, Dresden 1909, S. 383.

jährige und sehr gründliche Untersuchungen, eine weitgehende Heterodromie der Entwässerungs- und Wiederwässerungsvorgänge von Kieselsäuregelen nachweisen und durch seine bekannten Gel-Dampfspannungsisothermen anschaulich machen.[1] Aus dem Verlauf dieser Kurven und insbesondere aus der „Umschlags"-Erscheinung, die unter bestimmtem Druck der „Gasphase" eintritt (4—10 mm), zog VAN BEMMELEN Schlüsse auf den inneren Bau des Gels. Als Grundlage diente ihm, wie schon erwähnt, die Micellartheorie NÄGELIS. Die Formelemente des Kieselsäuregels sind für VAN BEMMELEN die Micellen. Die wasserbindende Kraft kommt nicht der Oberfläche der gröberen Teile, sondern den Micellen selbst zu (l. c. S. 244). Das Wasser ist nicht chemisch gebunden, wohl aber absorbiert in den Interstitien des Kolloidalgebildes (l. c. S. 307). Wie NÄGELI unterscheidet VAN BEMMELEN zwischen micellarem und kapillarem Imbibitionswasser: ersteres gehört den Micellen selbst an, letzteres ist von dem Micellengewebe, welches durch Anziehung der Micellen aufeinander zusammengehalten wird (l. c. S. 305), nur mechanisch eingeschlossen (S. 234). Trocknet das Gel langsam ein, so nähern sich die Micellen naturgemäfs einander. Im „Umschlag" findet eine Umwälzung im Bau des Gels statt, eine sekundäre Koagulation (Gelbildung). Es erfolgt ein plötzliches Zusammenziehen der Kolloidteilchen (S. 308), ohne dafs sich das Volum des ganzen Gels noch merklich ändert. Infolgedessen vergröfsern sich die Interstitienräume. Diese Räume können von dem vorhandenen Wasser nicht mehr ganz erfüllt werden, Luft dringt ein, und die teilweise mit Luft, teilweise mit Wasser versehenen Interstitien bewirken das Opakwerden des Gels (l. c. S. 308). Vom „Umschlagspunkt" ab treffen wir nach VAN BEMMELEN im Gel der Kieselsäure also Hohlräume an, die gröfser sein sollen als die ursprünglichen Interstitienräume.[2] Es fehlte nicht an Untersuchungen, die von VAN BEMMELEN angenommene Struktur auch mikroskopisch im Gel der Kieselsäure nachzuweisen. So hat BÜTSCHLI (im Augenblick des „Umschlags")[3] eine vorübergehende „wabige" Struktur bemerkt und das Erscheinen und Wiederverschwinden derselben durch eine Hypothese zu erklären versucht. Ich komme hierauf noch zurück in dem Abschnitt über „hochkonzentrierte, feste Gele", woselbst ich

[1] *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 233 ff. usw.
[2] *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 98 ff., 104.
[3] *Z. anorg. Chem.* **18** (1898), 101.

meine eigenen ultramikroskopischen Beobachtungen der Erscheinung des „Umschlags“ mitteilen werde.

Die von O. Bütschli[1] aufgestellte Wabentheorie, nach welcher den Gallerten, was für einer Herkunft sie auch immer sein mögen, eine feine Wabenstruktur zukommen soll, verdrängte allmählich die Micellartheorie, das geniale Werk K. v. Nägelis, obgleich es noch heute nicht an Versuchen fehlt, zwischen beiden Anschauungen zu vermitteln. So betont N. Gaidukov,[2] dafs die Wabentheorie Bütschlis keineswegs die Micellartheorie ausschliefse, denn bei den amorphen Gelen könne sehr wohl die Nägelische wasserarme Substanz mit grofsen Micellen die Wände der Waben bilden, während die wasserreiche Substanz mit kleinen Micellen den Inhalt der Waben darstelle.

Gleichwohl verwarf die Mehrzahl der Forscher jedes Gemeinsame und jede gegenseitige Ergänzung der Micellar- und Wabentheorie. Man behandelte beide als unvereinbar. Das geht besonders aus der Bekämpfung der Nägelischen Theorie durch Bütschli hervor,[3] noch besser aber aus der Tatsache, dafs sogar van Bemmelen in seinen späteren Arbeiten den Standpunkt der Micellartheorie verliefs und sich mehr den Bütschlischen Anschauungen bezüglich der Gelmikrostruktur anschlofs. Man glaubte, durch die aufserordentlich sorgfältigen Untersuchungen Bütschlis verleitet, in den von ihm beobachteten Wabenstrukturen die letzten und feinsten Strukturelemente der Gallerten vor sich zu haben, ohne zu bedenken, dafs diese Gebilde im Vergleich mit Nägelis Micellen als grob angesehen werden müssen.[4] Zsigmondy betont gleichfalls die ungemeine Feinheit der Gelstruktur, wenn er ausführt: „In den Lösungen der Kolloide liegen nun viel einfachere Verhältnisse vor wie in den Gallerten; sie enthalten gewissermafsen die Bausteine, aus welchen die letzteren sich aufbauen, und überall, wo wir vor der eintretenden Koagulation das Auftreten ultramikroskopischer

---

[1] O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898.

[2] N. Gaidukov, Dunkelfeldbeleuchtung u. Ultramikroskopie in der Biologie und in der Medizin, Jena 1910, S. 11.

[3] Als Sonderabdruck unter dem Titel: „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstl. u. natürl. Kieselsäuregallerten“; Verhandlungen d. Naturhist.-Mediz. Vereins zu Heidelberg, N. F., 6 (1900), 287—348.

[4] Vgl. N. Gaidukov, l. c., S. 11; vgl. u. a. auch Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photographie, Theodor Steinkopff, Dresden, S. 32.

Teilchen wahrnehmen, können wir annehmen, dafs diese auch Bestandteile des Hydrogels bilden; erst wenn wir über ihre Beschaffenheit selbst näheren Aufschlufs bekommen haben, wird die Theorie sich erfolgreich mit den der direkten Beobachtung unzugänglichen, feinsten Strukturen von Gallerten befassen können".[1]

Was nun die Untersuchungen Bütschlis[2] selbst betrifft, so erstrecken sie sich auf Gebilde verschiedensten Herkommens, auf künstliche und natürliche Produkte. Neben ausführlichen „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten" (Kieselsäuregele, Tabaschir, Hydrophan, Opal usw.) befafste er sich auch eingehend mit der Aufklärung der Struktur organischer und „organisierter" Gallerten (Gelatine, Agar-Agar, künstliche und natürliche Cellulosegebilde, — natürliche, tierische, nichtzellige quellbare Substanzen — z. B. Gallerte von Pelagia noctiluca usw.). In allen diesen Körpern glaubte Bütschli (unter gewissen Bedingungen) Wabenstrukturen unzweifelhaft wahrzunehmen. Von der Realität der beobachteten Strukturen versuchte er (entgegen der Theorie Abbes,[3] welcher die Wirklichkeit derartiger feiner mikroskopischer Bilder leugnet und Beugungsphänomenen die Entstellung der tatsächlichen Struktur zuschreibt) dadurch zu überzeugen, dafs er fortschreitend feinere, seiner Ansicht nach unzweifelhafte Wabenstrukturen (z. B. bei Gelatine-Olemulsionen) betrachtete. Es zeigte sich, dafs mit zunehmender Feinheit der Objekte der Charakter der Bilder durch Beugungserscheinungen beeinflufst wurde (z. B. Auftreten „falscher Netzbilder" beim Wechsel der Einstellungstiefe); dennoch hielt Bütschli eine einwandfreie Deutung der beobachteten Strukturen keineswegs für unmöglich. Auf die Schwierigkeiten, welche diese Deutung von Strukturen unter Umständen bietet, weist Bütschli im 1. Abschnitt seiner „Untersuchungen über Strukturen" (Leipzig 1898), ausführlich hin. Besonders wertvoll erscheinen hier die Angaben über die Wahl der richtigen Einstellungstiefe. Bütschli stellt sich also, wie schon angedeutet, die Gallerten mindestens zweiphasig vor. Die Wände der Waben werden gebildet aus der wasserärmeren, halbflüssigen, zähen

---

[1] R. Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905, S. IV im Vorwort.

[2] O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898.

[3] Vgl. u. a. E. Abbe, Die Beziehungen zwischen Apertur u. Vergröfserung beim Mikroskop; Gesammelte Abhandlungen I (1904), S. 375 ff. (besonders S. 390 ff.).

Substanz (der „ölartigen“ Flüssigkeit „A“ Quinckes),[1] während der Wabeninhalt aus der wasserreicheren, flüssigen Substanz (der Flüssigkeit „B“ nach Quincke)[1] besteht. „A“ enthält wenig von „B“ und umgekehrt „B“ wenig von „A“ gelöst. Die beiden Phasen sondern sich nach Art eines Entmischungsvorganges. Es soll an dieser Stelle nicht näher auf Bütschlis Arbeiten eingegangen werden, da sich Gelegenheit findet, bei der Schilderung der eigenen Untersuchungen des Verfassers eingehend auf Bütschlis Forschungen zurückzukommen. Nur das sei noch vorausgeschickt, dafs es Bütschli nur dann gelang, Wabenstrukturen in organischen Gallerten nachzuweisen, wenn er dieselben zuvor mit wasserentziehenden Mitteln behandelt hatte (Alkohol, Chromsäure usw.). Hierbei sollte sich nach Bütschlis Annahme durch den Wasserverlust der Wabenwände lediglich deren Brechungsindex ändern, so dafs die Bedingungen für das Sichtbarwerden der Struktur gegeben sind (l. c. S. 186—90). Diese Voraussetzung bestritt aber ganz entschieden der Mediziner Wolfgang Pauli.[2] Er nahm eine andere Wirkung der von Bütschli verwendeten Zusatzflüssigkeiten an. Mit Recht weist er darauf hin, dafs sich bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in einer Gallerte ein sekundärer Entmischungsvorgang abspielen mufs, der zur Bildung Bütschlischer Waben führen kann. Die „gekreuzt-streifige“ Wabenstruktur gedehnter Gelatinefäden (die nicht mit Fällungs- bzw. Gerinnungsmitteln behandelt wurden) führt Pauli auf „Kontinuitätstrennungen“ als „Ausdruck der unvollkommenen mechanischen Homogenität“ zurück.[3] Wir werden später sehen, dafs die ultramikroskopische Untersuchung von Gallerten nicht nur deren „unvollkommene mechanische Homogenität“, sondern ihre weitgehende Heterogenität erweist. Es wird sich zeigen, dafs aus dieser heterogenen Beschaffenheit der Gele die Gerinnungsbilder Bütschlis, was ihre Entstehungsweise anlangt, zwanglos erklärt werden können.

Von den Gegnern Bütschlischer Anschauungen über Gallertstrukturen möchte ich hier noch A. Fischer[4] erwähnen, der, ähnlich wie Wo. Pauli, die Ansicht vertritt, dafs die Mittel (Chromsäure,

---

[1] Vgl. S. 132.

[2] W. Pauli, Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Braunschweig 1902.

[3] l. c. S. 15—16.

[4] A. Fischer, Fixierung, Färbung u. Bau des Protoplasmas. Jena 1899, S. 312 ff.

Alkohol), welche nach Bütschli durch Wasserentziehung nur ein Deutlicherwerden der a priori vorhandenen elementaren Wabenstruktur bewirken sollen, tatsächlich eine Fällung der erstarrten Gelatine hervorrufen. Die „Niederschlagsform" ist nach Fischer (wie in einer Gelatinelösung, die durch Alkohol usw. gefällt wird) der „Vollglobulit". „Erstarrte Gelatine hat in der Tat ihre Fällbarkeit nicht verloren und äufsert auch darin noch die Eigenschaften einer Flüssigkeit, dafs sie genau in der Form und Beschaffenheit gefällt wird wie die verflüssigte." Die „Wabenstruktur" ist (sagt Fischer) „ein sekundäres Gebilde, hervorgegangen aus der primären Globulitenfällung der erstarrten Gelatine, die zunächst gar keine Wabenstruktur, auch nicht eine unsichtbare besitzt".[1] Es ist hier nicht der Raum, darauf einzugehen, wie Fischer sich im einzelnen dieses „sekundäre" Entstehen von Waben aus Vollglobuliten denkt. Es wird sich Gelegenheit finden, an anderer Stelle nochmals auf A. Fischers Arbeit zurückzukommen.

Hier sei nur noch in grofsen Zügen einiger Arbeiten gedacht, die ebenfalls für die Erkenntnis der Gallerten bedeutungsvoll wurden. Es interessieren im Anschlufs an Bütschlis Forschungen zunächst die Arbeiten von W. B. Hardy,[2] und zwar deshalb, weil Hardy vornehmlich auch Gallerten betrachtete, deren Entmischung unter dem Einflufs eines wasserentziehenden Mittels (Alkohol) sich vollzogen hatte. Während aber Bütschli den Alkohol auf die schon erstarrte Gallerte einwirken liefs, beobachte Hardy u. a. Entmischungsvorgänge, die in einem System Gelatine (13.6 %) — Alkohol — Wasser (von letzteren beiden je 50 ccm), das oberhalb 30° C homogen war, sich abspielten. Hierbei verschmelzen gleichsam zwei Vorgänge zu einem einzigen neuen, nämlich die eigentliche Gelatinierung und die „sekundäre" Entmischung (Gerinnung) Paulis. Demgemäfs wurden auch von den Bütschlischen Waben abweichende Figuren festgestellt.

Die Veränderung der Konzentration der drei Komponenten obengenannten Systems führt natürlich zu den verschiedenartigsten Bildern. In gelatinearmen Lösungen werden sich bei der Entmischung nur frei flottierende „Tröpfchen" (in Brownscher Bewegung) bilden, die durch beständiges Abkühlen sich teilweise netzförmig zusammenlegen können. Ein wirkliches „Netz"- bzw. „Gerüstwerk" erhält man dann bei mittlerer Gelatinekonzentration, wo Verschmelzen der

[1] S. 322.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 33 (1900), 326.

Tröpfchen untereinander eintritt. Beide „Phasen", die „netzförmige Phase" und das Lösungsmittel durchdringen sich gegenseitig. Mit dem weiteren Anwachsen der Gelatinekonzentration wird die „innere" (gelatinereichere) „Phase" zur „äufseren" „Phase" und umschliefst ein System voneinander getrennter Tröpfchen der gelatineärmeren, wasserreichen, vorher „äufseren" „Phase". Ich habe diese Versuche HARDYs wiederholt und dieselben Erscheinungen beobachtet wie er selbst. Auch an einer 1%igen Lösung von Gelatine in 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol konnte man die „Tröpfchen"bildung sehr schön verfolgen. Irgendwie beweisend für eine bestimmte Struktur des Gelatinehydrogels können diese Versuchsresultate nun unmöglich sein. Das ergibt sich schon makroskopisch aus der Tatsache, dafs eine solche „Alkoholgallerte" an Konsistenz einem gleichkonzentrierten „Hydrogel" nachsteht. Auch HARDY selbst spricht von einem „losen" Gel (l. c. S. 328), während doch schon 8—10%ige Gelatinegallerten recht starr sind. Dann aber vor allem ist das Aussehen einer solchen „Alkoholgallerte" grundverschieden von dem einer „Wassergallerte": erstere erscheint milchweifs und völlig undurchsichtig, während letztere, abgesehen von einer durch Verunreinigungen verursachten Trübung, hyalin ist. Diese beiden Tatsachen können nur auf durchgreifende Abweichungen von normalen Gallerten, auch in der Mikrostruktur, zurückgeführt werden. Bemerkenswert ist noch, dafs es HARDY nur in ternären Systemen (wie also Gelatine-Wasser-Alkohol) gelang, eine Trennungsfläche mikroskopisch nachzuweisen; dagegen blieben seine dahin zielenden Versuche bei binären Systemen (z. B. Agar-Agar-Wasser) ohne Erfolg.

Wir kommen jetzt zur Besprechung der QUINCKEschen Definition der Gallerte:[1] „Flüssige oder steife Gallerte sind Schaummassen mit flüssigen oder festen Schaumwänden und sehr kleinen oder unsichtbaren Schaumkammern".[2] QUINCKE stellt sich die Schaummassen auf folgende Weise entstanden vor: Die Gallerte ist zweiphasig. Sie besteht aus der kolloidreichen, viskösen, „ölartigen" Flüssigkeit A und der kolloidärmeren, wasserreichen Flüssigkeit B, an deren beider Grenze eine merkbare Oberflächenspannung herrscht.[1] Unter dem Einflufs dieser Oberflächenspannung bilden sich Vollkugeln, kugelförmige Blasen (mit Flüssigkeit gefüllt) oder Schaumwände (vgl. l. c. S. 1010, 1033 usw.). Fliefsen diese Gleichgewichtsfiguren der Oberflächenspannung zusammen, so bilden sich ent-

[1] *Ann. d. Phys.* 9 (1902), 794, § 62.

[2] l. c. S. 1011.

weder gröfsere Kugeln oder durch Verschmelzen der Blasenwände aneinanderhängende Blasen, Schaumflocken oder endlich Schaum selbst. Je nach der Festigkeit der Schaumwände erhält das System eine verschiedenartige Konsistenz. „Sind die Schaumkammern sehr klein und die flüssigen Schaumwände sehr dünn oder unsichtbar, so bilden sie eine flüssige Gallerte“ (l. c. S. 1011). „Sind die Schaumkammern sehr klein, die festen Schaumwände sehr dünn oder unsichtbar, so bilden sie eine steife Gallerte.“ Die Gerinnung, Koagulation, Gelatinierung denkt sich QUINCKE folgendermafsen: „Die Kolloidlösung oder flüssige Emulsion gerinnt (koaguliert, gelatiniert) zu einer flüssigen Gallerte, wenn die Emulsion grofse flüssige Schaumflocken bildet, wenn die Schaumwände aus kolloidreicher Lösung A zusammenfliefsen und der Inhalt der Schaumkammern aus kolloidarmer Lösung B zusammenfliefst.“ [1]

Die zunehmende Steifheit z. B. einer Gelatinegallerte denkt sich QUINCKE durch Abnahme der Fluidität der Schaumwände bis zum Nullwerte verursacht. Diese Fluiditätsabnahme ist durch kontinuierlichen Wasserverlust bedingt und somit würde auch nach QUINCKE die Gelatinierung, wenigstens in ihrem weiteren Verlaufe, eine Art Entmischung sein. Ich sage „in ihrem weiteren Verlaufe,“ weil die kolloidale Lösung nach der Definition QUINCKES [2] gerade dadurch gekennzeichnet ist, dafs sie vom ersten Augenblick ihres Bestehens ab die kolloidreiche Flüssigkeit A in Form eben dieser Kugeln, Blasen und Schaumflocken enthält, deren Vorhandensein nicht etwa auf einen „Entmischungsvorgang“ innerhalb der schon existenten kolloidalen Lösung zurückzuführen ist.

So wie ich QUINCKE verstanden habe, würde sich nach ihm der Prozefs der Bildung einer (anorganischen wie organischen) Gallerte folgendermafsen präzisieren lassen:

Erste „Phase“ der Gallertbildung: Die in jeder kolloidalen Lösung a priori vorhandenen kugelförmigen Blasen (bestehend aus der „ölartigen“ Flüssigkeit A) verschmelzen mit ihren Wandungen unter Bildung eines Schaumes, in dessen Kammern die Flüssigkeit B eingeschlossen ist. Ergebnis: eine flüssige Gallerte.

Zweite „Phase“ der Gallertbildung: Die Wandungen der Kammern werden durch Wasserverlust fester und fester. Ergebnis: eine steife Gallerte.

---

[1] Vgl. l. c. S. 1014.

[2] *Ann. d. Phys.* **9** (1902), 1041; **10** (1903), 698 usw.

Ich möchte jetzt noch die Theorie kolloidaler Flüssigkeiten von KRAFFT[1] als verwandt mit QUINCKES Anschauungen in bezug auf die Gestalt der kolloidalen Elemente erwähnen, sowie die Arbeiten von BECHHOLD und ZIEGLER, die ebenfalls einen unzweideutigen Beweis für die Differenziertheit von Gallerten, für ihre Heterogenität, erbringen.

Nach der Theorie KRAFFTS bewegen sich die Molekeln kolloidal gelöster Substanzen nicht in geradlinigen Bahnen, sondern sie rotieren in geschlossenen Bahnen und bilden dadurch Rotationskörper mit sehr kleinen Oberflächen, die ihrer Gestalt nach an die von QUINCKE so häufig genannten kugelförmigen Blasen erinnern, von diesen mikroskopischen Gebilden aber durch ihre aufserordentliche Kleinheit verschieden sind. Im übrigen aber verhalten sich diese „Protocellarbläschen" ganz analog den QUINCKEschen Bläschen: sie können ebenso wie diese mit ihren Wandungen zusammenfliefsen unter Bildung polygonaler Systeme.

Bei Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in Gallerten fanden BECHHOLD und ZIEGLER,[2] dafs in Gallerten gegeneinander diffundierende Salzlösungen, wenn sie unter Bildung eines Niederschlages reagieren und aufserdem gleichen osmotischen Druck besitzen, eben durch jenen Niederschlag die Diffusionswege verstopfen und jede weitere Diffusion aufheben. Eine Gallerte, deren Diffusionswege auf diese Weise verlegt sind, wird durch einfaches Umschmelzen für die Diffusion wieder zugänglich. Diese Tatsachen deuten auf die Existenz zweier Phasen hin, die in bezug auf ihre Fähigkeit, Salzlösungen diffundieren zu lassen, grundverschieden sind. Es liegt nahe anzunehmen, dafs die NÄGELische wasserarme Substanz, bzw. die „ölartige" Flüssigkeit A (QUINCKE) die Diffusion nicht zuläfst, während die wasserreiche Substanz B die Salze diffundieren läfst.

Beweisend für die Heterogenität von Gallerten sind weiterhin noch die Auspreſsversuche an Gelatinegelen, die BÜTSCHLI, sowie besonders HARDY[3] unternahmen. Letzterer versuchte insbesondere die Gelatinekonzentration in den beiden Teilphasen zu ermitteln. Nach QUINCKE[4] kann ein solcher Versuch keine genügende Genauigkeit gewährleisten, „da Flüssigkeit B in den Schaumkammern beim Auspressen hängen bleibt". HARDY betont übrigens selbst, dafs die

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **29** (1896), 1336 ff.
[2] *Ann. d. Phys.* **20** (1906), 900—918.
[3] W. B. HARDY, *Z. phys. Chem.* **33** (1900), 326.
[4] *Ann. d. Phys.* **9** (1902), 1017.

gefundenen Konzentrationswerte nur angenäherte seien, da eine völlige Trennung der Phasen unüberwindliche Schwierigkeiten bietet.

Wir haben in diesem ersten Teile der vorliegenden Arbeit die Forschungsergebnisse kennen gelernt, die zu bestimmten Vorstellungen über den geometrischen Bau der Gallerten führten. Die dieses Problem betreffenden Untersuchungen umfassen den Zeitraum von etwa zwei Dezennien. Die Wandlung, welche die Erfindung der Ultramikroskopie durch SIEDENTOPF und ZSIGMONDY (1903) und damit der unzweideutige Nachweis der Heterogenität der kolloidalen Gebilde hervorbrachte, modifizierte auch die Ansichten über den Bau der Gele. Man erkannte, dafs die Struktur dieser Körper komplizierterer Art sein müsse, als die bis dahin für grundlegend geltenden Untersuchungen BÜTSCHLIS u. a. dargetan hatten. Zu dieser Überzeugung führte zunächst das Studium der Hydrosole, deren ultramikroskopische Gestalt als Vorstufe der Gelstruktur angenommen wurde. Ein derartiger Zusammenhang zwischen Gel und Sol, insbesondere die Tatsache, dafs die Elemente eines Hydrosols denen des daraus entstandenen Hydrogels an Substanz gleich sind, wurde schon vor Erfindung der Ultramikroskopie vermutet. Sie fand eine Stütze durch die Resultate ultramikroskopischer Untersuchung. Unter Berücksichtigung früherer Ansichten, welche die gleiche Frage betreffen, hat ZSIGMONDY vom Standpunkt der durch die Ultramikroskopie gewonnenen Erfahrungen dieses Problem in zusammenfassender Weise erneut diskutiert.[1] Namentlich sei auf den Abschnitt: „Einige Worte über die Gelbildung“ verwiesen, worin der Mechanismus dieses Vorganges von theoretischen Gesichtspunkten aus erörtert wird. Obgleich eine praktische Untersuchung dieser Verhältnisse, besonders aber der Gallerten, Aussicht auf manches interessante Resultat bot, liegen über diesen Gegenstand zurzeit anscheinend noch wenig Arbeiten vor. Neben einer Arbeit über Stärkekleister (Sur la structure ultramicroscopique des empois d'amidon et de leurs constituants, par Mme. GATIN-GRUŽEWSKA, ANDRÉ MAYER et GEORGES SCHÄFFER),[2] die nur Beobachtungen ohne eine eigentliche zusammenfassende Deutung des Gesehenen enthält, und namentlich kein Streiflicht auf den Bau der Gallerten selbst wirft, kommt hier noch in Betracht eine Untersuchung von W. MENZ:[3] „Über Zustandsänderungen der Gelatinelösungen. Be-

[1] Z. E. d. Kolloide, Kap. XVII u. XX.

[2] *Compt. rend.* **64** (1908), 559—561.

[3] W. MENZ, *Zeitschr. physik. Chem.* **66** (1909), 129—137.

stimmung ihrer Goldzahlen und ultramikroskopische Beobachtungen.“ Ich werde mich auf diese letztere Arbeit an anderer Stelle beziehen.

Wir müssen uns zum Schlusse noch den zurzeit vielumstrittenen, umfangreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen des russischen Forschers P. P. v. Weimarn[1] zuwenden, die zugleich mit einer in vieler Hinsicht neuen „Lehre von den Zuständen der Materie“ auch eine Vorstellung über den Bau der Gallerten bringen. Es ist hier nicht annähernd der Raum, ausführlich auf v. Weimarns Arbeiten einzugehen. Es mag nur erwähnt werden, dafs die bereits von Nägeli vertretene Auffassung, die Gallerten seien aus kryptokristallinischen Elementen zusammengesetzt, zum Teil eine Stütze erhalten hat durch den Nachweis v. Weimarns, dafs zahlreiche Substanzen, welche kristallinische Niederschläge bei mittleren Konzentrationen geben, bei hohen Konzentrationen (Bedingung geringer Löslichkeit ist Voraussetzung) in Form einer Art Gallerte dargestellt werden können.[2] Die Gallerte ist in diesem Falle ein Aggregat aus unregelmäfsig gelegenen feinsten Kristallen, welche „Zellwandungen“ bilden können. Dieser Befund an „künstlichen“ Gallerten erlaubt, falls er im Sinne v. Weimarns gedeutet werden kann, durchaus keinen zwingenden Rückschlufs auf eine kristallinische Struktur der typischen, echten Gallerten (Gelatine, Agar-Agar usw.).[3]

II. Die Untersuchungen des Verfassers.

A. Apparate.

Bei meinen Untersuchungen, welche Lösungen und Gallerten von Gelatine, Agar-Agar und Kieselsäure sowie feste Gele der Kieselsäure zum Gegenstande hatten, bediente ich mich gleichzeitig des „Spaltultramikroskops“ (nach Siedentopf u. Zsigmondy) und des neuerdings von Siedentopf konstruierten „Kardioidultramikroskops“. Dieses letztere gestattet infolge seiner guten Strahlenvereinigung intensive Beleuchtung und dadurch Sichtbarmachung grofser Strukturfeinheiten, wie wir sie in Gallerten zumeist antreffen, und erlaubt

---

[1] Die Arbeiten v. Weimarns sind teilweise in der „Zeitschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide“ zu finden. In Hinsicht auf das vorliegende Thema führe ich besonders an: *Koll. Z.* **2**, 82. 200. 201; **2**, Supplementheft II, 56.

[2] „Zellige“ $BaSO_4$-Gallerten, erhalten bei der Reaktion: [*Koll. Z.* **2** (1907), 76] $MnSO_4 + Ba(CNS)_2 + aq = Mn(CNS)_2 + BaSO_4 + aq$.

[3] Vgl. auch Wo. Ostwald, Grundrifs der Kolloidchemie, Dresden (1909), § 24.

insbesondere Anwendung eines stark vergrößernden Systems. Für die Beurteilung der Strukturen von Gallerten zeigte es sich mir aus diesem Grunde besonders wertvoll und ermöglichte eine Erweiterung der mit dem „Spaltultramikroskop“ von anderen und mir angestellten Beobachtungen.

Für die Prüfung fester Kieselsäuregele leistete mir dagegen einzig das „Spaltultramikroskop“ gute Dienste. — Hinsichtlich der Konstruktion beider Apparate sowie ihrer Handhabung verweise ich auf die einschlägige Literatur.[1]

B. Untersuchungen von Gelatinelösungen und -gallerten:

a) Mit dem Spaltultramikroskop.

Die vorliegende Arbeit begann ich mit der ultramikroskopischen Prüfung von Gelatinelösungen und -gallerten, hauptsächlich deshalb, weil sich hierbei die Konzentrationsverhältnisse leicht und schnell abstimmen liefsen, dann aber auch deshalb, weil die Rückläufigkeit der Sol-Gelumwandlung bei Gelatine ein gutes Beobachten der Gelatinierung ermöglichte. Um mir ein Urteil über die Veränderungen des ultramikroskopischen Bildes mit dem Wechsel der Gelatinekonzentration zu verschaffen, ging ich von einem Gehalt von 0.1% Gelatine aus, untersuchte also zunächst Lösungen, die überhaupt nicht mehr erstarren.[2]

Die Prüfung einer Gelatinelösung im „Spaltultramikroskop“ geschah in der Weise, dafs man dieselbe in eine „Objektträgerkuvette“ einbrachte, welche mit einem gewöhnlichen Deckglase verschlossen wurde. Um klare Bilder zu erzielen, mufs man den Lichtkegel möglichst dicht unterhalb des Deckglases in die Untersuchungsflüssigkeit eintreten lassen. Die im Objekt abgebeugten Strahlen gelangen auf diese Weise ungeschwächt in das Auge des Beobachters. „Flüssige“ Gallerten wurden ebenfalls in solchen Kuvetten geprüft. — Bei allen Beobachtungen wurde das Wasser-Immersionssystem D „Stern“ (D*) von Zeiss in Verbindung mit dem Okular 4 (mit Mikrometer) verwendet. Die Seitenlänge eines Quadrates

[1] H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Gröfsenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser, *Ann. d. Phys.* **10** (1903), 1—39. — H. Siedentopf, Über einen neuen Fortschritt in der Ultramikroskopie, Verhandl. d. dtsch. phys. Ges. **12** (1910), Nr. 1, S. 6—47.

[2] Vgl. P. v. Schroeder, Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine, *Zeitschr. phys. Chem.* **45** (1903), 75.

des Okularmikrometers betrug bei dieser Zusammenstellung 9 μ. Zur Beleuchtung der Objekte wurde, wenn irgend angängig, Sonnenlicht benutzt, wo nicht: Bogenlicht. Bei den einzelnen Untersuchungen ist jedesmal die Art der verwendeten Lichtquelle vermerkt.

Gelatinelösungen geringer Konzentration, welche nicht mehr erstarren.

Die von mir untersuchten Gelatinelösungen wurden bereitet durch etwa $^1/_4$-stündige Quellung des beabsichtigten Quantums Gelatine in 100 ccm Wasser und nachfolgendes Erhitzen auf 70° C. Durch stetes Rühren wurde für eine vollständige Zerteilung der Gelatine gesorgt. Die Lösungen zeigten ausnahmslos (je nach der Konzentration mehr oder weniger) im Spaltultramikroskop intensiv aufleuchtende Teilchen, welche der Gelatine selbst nicht zugehören, sondern Fremdstoffe (oder Staubteilchen) sein dürften, die vielleicht bei der fabrikmäfsigen Gewinnung der Gelatine nicht ganz entfernt werden konnten. Davon überzeugt man sich leicht, wenn man Gelatine verschiedener Herkunft ultramikroskopisch betrachtet. Zu meinen Arbeiten eignete sich besonders die Marke „Non plus ultra" WH, Nr. 1866, während beispielsweise die Gelatine von Dr. G. Grübler & Co., Leipzig, so viel „optische Verunreinigungen" aufwies, dafs eine Beobachtung der wesentlichen Erscheinungen sehr erschwert wurde. Auf diese Teilchen, die relativ grofs sind, hat man also bei ultramikroskopischen Beobachtungen an Gelatine nicht zu achten (vgl. S. 148).

Neben diesen „optischen Verunreinigungen" zeigt ein frisch bereitetes Präparat einer Gelatinelösung unter dem Spaltultramikroskop nur einen bläulich-blassen, stark linear-polarisierten, homogenen Lichtkegel (Sonnenlicht), wovon man sich durch Drehen des Nikols überzeugt. Läfst man solche homogen erscheinenden Lösungen der Gelatine, die bei Konzentrationen von 0.1—0.5 % unter gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur nicht mehr erstarren, altern, so beobachtet man nach etwa 3 Stdn. (bei einer Temperatur von 15—18° C) das Auftreten einer Flimmerbewegung in dem ursprünglich homogenen, diffusen Lichtkegel. Diese Flimmerbewegung wird von Stunde zu Stunde deutlicher und gestattet schliefslich ihre Ursache: ein Gewimmel unzähliger, lichtschwacher (weifslicher) Submikronen festzustellen, die im Verlaufe weiterer Stunden immer leichter erkennbar und gröfser werden. Nach etwa zwei Tagen findet man in dem Präparat neben Einzelteilchen der Gelatine auch Flocken (gröfsere Hydrogelteilchen) vor, deren Heterogenität sofort auffällt. Die Heterogenität solcher Gelatine-

hydrogelteilchen hat bereits W. Menz[1] beschrieben, welcher dieselben aus gelatinierten 1%igen Lösungen durch Schütteln und nachträgliches Verdünnen des Präparates auf 0.01% erhielt. Der ultramikroskopische Befund an den gealterten (nicht erstarrungsfähigen) Gelatinelösungen deckt sich mit einer von R. Zsigmondy in dessen Monographie[2] mitgeteilten Beobachtung.

Die Geschwindigkeit des ultramikroskopischen Verlaufes der Alterung ist abhängig von der Konzentration der Gelatinelösungen und der Temperatur. Die Lösungen altern um so schneller, d. h. sie erreichen um so geschwinder einen bestimmten, ultramikroskopisch erkennbaren Zustand, je konzentrierter sie sind und je stärker man abkühlt. Diese Tatsache läuft parallel mit der Änderung physikalisch-chemischer Eigenschaften alternder Gelatinelösungen, wie zeitlicher Änderung der inneren Reibung, Änderung des Erstarrungsvermögens bei Konzentrationswechsel usw.[3]

Gelatinelösungen geringer Konzentration, welche erstarren.

Der Gelatinierungsvorgang.

Einzelne ultramikroskopische Beobachtungen während der Erstarrung einer 2%igen Gelatinelösung sind von W. Menz mitgeteilt worden, so u. a. die stetige Abnahme der translatorischen und oszillatorischen Bewegung der „optischen Verunreinigungen“ beim Gelatinieren. Man hat nach meinen Beobachtungen den Eindruck, als ob die fremden Teilchen[4] sich unter dem Einflusse des allseitigen Anpralles der heftig durcheinanderwirbelnden Gelatinesubmikronen immer weniger aus ihrer Lage zu entfernen vermöchten. Schliefslich werden ihre Bewegungen kryptokinetisch[5] und nur die Gelatinesubmikronen selbst sind noch in steter, jetzt meist schwingender Bewegung (während bei Beginn ihres Erscheinens die Bewegungen der Gelatinesubmikronen mehr translatorische waren). Ferner möchte ich die Beobachtungen von W. Menz durch die Mitteilung ergänzen, dafs die Erstarrung von Gelatinelösungen (Konzentrationen unter 3—4% vorausgesetzt)[6] in folgenden, stets wiederkehrenden „Phasen“ verläuft:

---

[1] W. Menz, l. c., S 134.

[2] R. Zsigmondy, Z. E. d. Kolloide, S. 151.

[3] P. v. Schroeder, l. c.

[4] Vgl. S. 138.

[5] J. Amann, *Kolloid. Z.* 8 (1911), 11 ff.

[6] Am geeignetsten erwies sich zur Beobachtung der Erstarrung eine 1%ige Gelatinelösung, vgl. die folgende Seite weiter unten und S. 151.

1. Diffuser (homogener), linearpolarisierter Lichtkegel,
2. Flimmerbewegung, die sich allmählich auflöst in ein
3. Gewimmel von Submikronen, translatorische Bewegung derselben,
4. Abnahme der Brownschen Bewegung der „optischen Verunreinigungen“ bis zur Kryptokinese (J. Amann),
5. Abnahme der translatorischen Bewegung der Gelatinesubmikronen, schwingende Bewegungen derselben um feste Gleichgewichtslagen,
6. Differenzierte Gallerte mit „ruhenden“ Gallertelementen,[1] die sich durch Aggregation von Submikronen und Amikronen (vgl. weiter unten) gebildet haben.

Auf viele Einzelheiten dieses Erstarrungsvorganges unter dem Spaltultramikroskop bin ich erst durch das Studium desselben unter dem Kardioidultramikroskop aufmerksam geworden, welches gerade für solche Untersuchungen günstigere Bedingungen der Beobachtung bietet (vgl. S. 141).

Ich habe den Vorgang der Erstarrung an 1—10 %igen Gelatinelösungen ultramikroskopisch verfolgt und konnte feststellen, dafs die sichtbaren Elemente[1] der entstehenden Gallerte[2] um so gröfser und deutlicher erschienen, je geringer die Gelatinekonzentration war, also am deutlichsten in einer etwa 1 %igen Gallerte. Zwischen diesem ultramikroskopischen Befund und der makroskopischen Trübung, welche Gelatinelösungen und -gallerten etwa einen Tag nach ihrer Herstellung zeigen, besteht ein ganz auffälliger Zusammenhang, indem das Trübungsmaximum bei einer Konzentration von etwa 1 % Gelatine liegt, also gerade da, wo die Gallertelemente das Maximum der Deutlichkeit erreicht haben. Mit wachsender Gelatinekonzentration schwindet die direkt (ultramikroskopisch) wahrnehmbare Heterogenität immer mehr; dennoch ist die Gallerte auch in den Gebieten höherer Konzentration durchaus heterogen, wie durch die starke Polarisation des Lichtkegels in solchen Gallerten bewiesen wird (vgl. S. 141.)

[1] Ich möchte die Teilchen, in welche die Gallerte differenziert ist, zukünftig als „sichtbare Gallertelemente“ bezeichnen (oder ähnlich), weil wir in ihnen nach den später mitzuteilenden Untersuchungen grofsenteils schon mikroskopische Gebilde, nicht aber mehr unzweifelhafte Submikronen zu sehen haben. „Sichtbare“ Gallert-„Elemente“ = nicht die letzten und feinsten Strukturelemente der Gallerte, sondern diejenigen, welche der ultramikroskopischen Untersuchung noch zugänglich sind (vgl. S. 141).

[2] Vgl. Anm. 6 S. 139.

Betrachtet man Gallerten (bzw. Gallertflocken) im Spaltultramikroskop unter Drehen eines Nikols, so erkennt man, dafs die sichtbaren Gallertelemente das Licht weitgehend polarisieren, obgleich sie unzweifelhaft nicht klein sind gegen die Wellenlänge des Lichtes, wie es besonders Untersuchungen mit dem Kardioidultramikroskop dartun (S. 141 ff.). Da nach TYNDALL nur Teilchen, welche gegen die Wellenlänge klein sind, den Lichtstrahl zu polarisieren vermögen, so mufs die Polarisation des Lichtes im vorliegenden Falle einen besonderen Grund haben. Nun hat ZSIGMONDY[1] die Polarisation des von gröfseren Hydrogelteilchen (Kupferkarbonat, Eisenoxyd) diffus zerstreuten Lichtes damit erklärt, dafs er diesen Hydrogelen eine sehr feine Struktur zuschreibt, deren letzte Elemente klein sind gegen die Wellenlänge des Lichtes und daher das Licht zu polarisieren vermögen. Der scheinbare Widerspruch zu der im Anschlufs an RAYLEIGHS[2] Theorie vielfach bestätigten Erfahrung TYNDALLS[3] ist durch diese Erklärung also behoben. Wir erhalten durch die „polarisierende" Eigenschaft der (mikroskopischen) Gallertelemente den Beweis für eine noch feinere Heterogenität innerhalb derselben und eine Stütze dafür, dafs die sichtbaren Elemente der Gelatinegallerte wahrscheinlich Anhäufungen von kleinsten Submikronen und Amikronen darstellen.

In hochkonzentrierten Gallerten, welche ihre Heterogenität nicht mehr direkt (ultramikroskopisch) wahrnehmen lassen, spricht die Polarisation des Lichtkegels in ihnen ohne weiteres für die feine heterogene Beschaffenheit auch solcher Gallerten. Es wäre übrigens der Grund nicht einzusehen, weshalb die bei niedrigen Konzentrationen (bis etwa 6 %) heterogenen Gallerten bei wachsender Konzentration diese Heterogenität allmählich verlieren sollten.

b) Untersuchungen mit dem Kardioidultramikroskop.

Lichtreaktionen.

Bei Beginn dieses Abschnittes, der meine Untersuchungen mit dem Kardioidkondensor bringen soll, mufs ich eine Gruppe von Vorgängen besprechen, die sich häufig in dem Vereinigungspunkt der Kondensorstrahlen unter dem Einflufs einer sehr hohen Lichtinten-

[1] R. ZSIGMONDY, l. c. S. 91—92.

[2] Vgl. MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, 10. Aufl. II, 3 (Optik) S. 456, 576, 1064.

[3] Vgl. z. B. PERNTER, Wiener Denkschriften der Akademie der Wissenschaften 1901, Bd. 73.

sität abspielen.[1] Diese von ihrem ersten Beobachter, H. Siedentopf, als „Lichtreaktionen“ bezeichneten Erscheinungen sind nach Siedentopf in ihrem Wesen photochemischer Natur. Es wird als wahrscheinlich angesehen, dafs, wenn Wasser als Dispersionsmittel verwendet wurde, dieses in dem punktweise bestrahlten Gebiet eine Zersetzung erleidet unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.[2] Dementsprechend werden nun sowohl Oxydationen wie Reduktionen unter dem Einflusse des Lichtes auftreten können. Siedentopf hat eine Anzahl solcher „Lichtreaktionen“ beschrieben. Besonders interessieren hier das Ausbleichen von Farbstoffen (z. B. Eosin, Benzopurpurin, also Oxydationen), ferner die Reduktion eines Bromsilber-(Gelatine)-sols und die Koagulation von Berliner Blau. Da besonders diese letztere in mancher Hinsicht Ähnlichkeit mit Gelatinierungsvorgängen, wie ich sie an Gelatine und Kieselsäure beobachtete, aufweist (ich komme hierauf noch zurück), so halte ich es für notwendig zu betonen, dafs bei den nachstehend beschriebenen Erscheinungen keine Lichtreaktionen mit im Spiele waren. Von dem Vorhandensein einer Lichtreaktion überzeugt man sich ohne weiteres dadurch, dafs man durch Verschieben des Objekttisches eine noch unbelichtete Stelle des Präparates mit der soeben dem Lichte exponierten Partie vergleicht. Etwaige Veränderungen des Präparates durch das Licht springen sofort in die Augen.

Das Kardioidultramikroskop.

Das Kardioidultramikroskop besitzt[3] neben seinem aplanatischen Dunkelfeldkondensor an optischer Ausrüstung ein für die Quarzdeckgläser der Beobachtungskammer korrigiertes Apochromat von 3 mm Brennweite und 0.90 numerischer Apertur, das in Verbindung mit dem Kompensationsokular 18 eine Vergrößerung von 1500 gestattet. Diese letztere Vergrößerung wurde stets angewandt, wenn es sich um die Feststellung feiner Konturen mikroskopischer Elemente handelte. Das erste Auftreten von Submikronen (z. B. bei der Gelatinierung) konnte dagegen besser verfolgt werden, wenn man das genannte Apochromat beispielsweise mit dem Kompensations-

[1] Vgl. H. Siedentopf: Über einen neuen Fortschritt in der Ultramikroskopie, Verhandlg. d. dtsch. phys. Ges., 12. J., Nr. 1, S. 6–47 (1910).

[2] Gestützt durch den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, das mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurde. Vgl. H. Thiele, *Chem. Zentralblatt* **1908**, 508; ferner M. Kernbaum, *C. r.* **149** (1909), 273.

[3] Vgl. auch H. Siedentopf, l. c.

okular 8 verband. (Vergrößerung 667.) Die Apparate sind sämtlich von der Firma Karl Zeiss, Jena, geliefert worden. — Als ein wesentliches Ergebnis der mit dem Kardioidkondensor fortgesetzten Untersuchungen von Gelatinelösungen und -gallerten kann ich dies anführen, daß es mir möglich war, Aussehen, Verhalten und Größenordnung der genannten „optischen Elemente“ näher kennen zu lernen, vor allem aber den Gelatinierungsvorgang eingehend zu studieren.

Gelatinelösungen geringer Konzentration, welche erstarren.

Der Gelatinierungsvorgang im Kardioidultramikroskop.

Zum Beobachten des Erstarrungsvorganges im Kardioidultramikroskop eignen sich vorzugsweise Gelatinelösungen geringerer Konzentration, die eben noch eine definierte Gallerte zu bilden vermögen. Lösungen von 1—2% Gelatinegehalt liefern die deutlichsten ultramikroskopischen Bilder des Gelatinierungsprozesses. Die gebildeten Gallerten bzw. Gallertflocken zeigen gute Differenzierung in die „optischen Elemente“. Geht man mit der Gelatinekonzentration höher als 2%, so wird die optische Auflösbarkeit in Submikronen sehr erschwert und schließlich unmöglich (vgl. S. 141 u. 151). Es soll nunmehr der Erstarrungsvorgang einer 1%igen Gelatinelösung, wie er sich ultramikroskopisch darstellt, beschrieben werden.

Die **einprozentige** Gelatinelösung wurde in der auf S. 138 angegebenen Weise bereitet und ein Tropfen davon sofort in die Quarzkammer eingebracht. Die Untersuchung geschah bei Sonnenlicht (Apochr. 3 mm, Kompens. Ok. 8). Um den Erstarrungsvorgang, der bei 1%igen Gelatinelösungen (namentlich im Sommer) längere Zeit beansprucht, zu beschleunigen, kann man mit einer Eisblase das Präparat während der Beobachtung kühlen. Es wurde wiederholt festgestellt, daß ein solches Verfahren keinen Einfluß auf den Charakter der ultramikroskopischen Bilder hat, sondern nur deren Ablaufzeit verkürzt.

Die eben in die Quarzkammer eingebrachte Flüssigkeit zeigte neben den bekannten optischen Verunreinigungen, die zum Teil an der Unterseite des Deckglases, zum Teil an der Sockeloberfläche des Objektträgers adsorbiert waren, zum Teil frei flottierten, nur eine diffuse Erhellung. Die adsorbierten Teilchen gestatteten inzwischen die Feststellung der Dicke der Flüssigkeitsschicht zwischen Deckglas und Sockeloberfläche. Sie betrug im vorliegenden Falle etwa 3.5 μ. Nach Verlauf von ca. 10 Minuten konnte man bereits

die Flimmerbewegung, welche dem Erscheinen der Submikronen vorauszugehen pflegt, wahrnehmen. Diese Flimmerbewegung wurde von Minute zu Minute deutlicher, bis man schliefslich nach 20—30 Minuten die Ursache des Flimmerns erkennen konnte, nämlich ein kolossales Gewimmel von sehr lichtschwachen Submikronen. Die Bewegungen eines einzelnen Submikrons länger als wenige Sekunden hindurch zu verfolgen war wegen eben dieser grofsen Lichtschwäche und Unzahl der Teilchen nicht möglich, besonders, weil das Auge bei einer dahinzielenden Anstrengung leicht ermüdete. Die Bewegung der Gelatinesubmikronen war eine translatorische. Wenn man in Pausen von einigen Minuten beobachtete, konnte man gut die Veränderungen konstatieren, welche das ultramikroskopische Bild inzwischen erlitten hatte. Namentlich in den ersten Augenblicken der Beobachtung, wenn das Auge noch ausgeruht war, entdeckte man nach längerer Übung leicht solche Veränderungen. So gelang es (im Falle des beschriebenen Präparates) nach etwa 40 bis 50 Minuten eine Abnahme der Amplituden der Submikronen, die sich gegen Ende der Gelatinierung nicht mehr translatorisch, sondern oszillatorisch bewegen (S. 140), festzustellen. Die Amplituden werden kleiner und kleiner. Schliefslich bemerkte man, dafs die Submikronen sich zu einem zusammenhängenden Gefüge zusammenschlossen, welches seine Bestandteile (die Submikronen) erkennen liefs, wenngleich die Differenzierung sehr lichtschwach war. Die Existenz eines Gefüges unter den Submikronen in diesem Stadium der Erstarrung wurde durch folgende Beobachtung sichergestellt. Sehr häufig treten in der Quarzkammer infolge allmählicher Entspannung der eingeschraubten Gläser Flüssigkeitsströmungen auf (vgl. H. Siedentopf l. c.), die grobe Heterogenitäten hervorrufen können. In dem gegebenen Falle bildeten sich manchmal flüssigkeitserfüllte Kanäle, in denen Flocken dieses Submikronengefüges fortgeführt wurden, die ohne weiteres inneren Zusammenhang der Submikronen untereinander bekundeten. Eine gleiche Erscheinung trat ein, wenn man mit durchlochten Deckgläsern arbeitete; hierbei war wohl der Verdampfung der Flüssigkeit durch die Bohrungen eine wesentliche Rolle bei dem Auftreten dieser groben Diskontinuität zuzuschreiben. Mit der Zeit wird nun die Differenzierung des Submikronengefüges immer deutlicher, so dafs es scheint, als näherten sich die Submikronen der Auflösungsgrenze des Mikroskopes. Bald hat man auch den Eindruck, dafs viele der in Bildung begriffenen Gallertelemente bereits mikroskopische Dimensionen erreicht haben.

Sehr merkwürdig ist eine bis zur völligen Erstarrung währende Flimmerbewegung, die von den Gallertelementen oder vielleicht auch von den submikroskopischen Interstitien des Submikronen- (bzw. Mikronen-)gefüges auszugehen scheint. Das Phänomen erinnert lebhaft an das Flimmern der Sterne. Es kann einmal darauf zurückgeführt werden, dafs innerhalb der grofsenteils schon mikroskopisch auflösbaren Gallertelemente die ein solches Gebilde zusammensetzenden Amikronen und kleineren Submikronen noch minimale oszillatorische Bewegungen ausführen („kryptokinetische Bewegungen" nach J. Amann).[1] Dann aber auch ist es möglich, dafs in den Interstitien kleinere Submikronen flottieren, die durch ihre Bewegungen das Flimmern hervorrufen. Die Annahme liegt nahe, dafs sie sich vielleicht an dem weiteren Ausbau der Heterogenität des Submikronen-(Mikronen-)gefüges beteiligen, deren Zunahme in der Tat von Minute zu Minute festzustellen ist.[2] Diese Zunahme der Heterogenität findet selbstredend auch in etwa zufällig von der Hauptmasse der Gallerte abgetrennten Flocken (vgl. oben) statt und man geht wohl nicht fehl, wenn man die Flimmererscheinung (die auch natürlich in den Flocken zu erkennen ist), wie oben geschehen, mit der Zunahme der Heterogenität bis zur Gröfsenordnung der (optischen) Gallertelemente in Zusammenhang bringt.[2] Die vollkommen erstarrte Gallerte läfst ihre grofsenteils mikroskopische Heterogenität für die subjektive Beobachtung gut erkennen, wenngleich ihre photographische Reproduktion auf grofse Schwierigkeiten stöfst und nur leidlich gut gelingt aus Gründen, die ich auf S. 147 angeführt habe. (Vgl. die Aufnahme Nr. 3 auf der beigegebenen Tafel II.)

Für die Beurteilung dieser interessanten Erstarrungserscheinungen war es von Wert, dafs ich den ultramikroskopischen Untersuchungen Herrn von Lepkowskis[3] über Flüssigkeitsentmischung beiwohnen und sie mitbeobachten konnte. Die in der Literatur schon oft vermutete Analogie zwischen Entmischung und Gelatinierung (Bütschli, Hardy, Quincke u. a.) konnte sich nicht besser kundgeben als bei diesen mit dem Flüssigkeitsgemisch Amylen-Anilin (in molekularem Verhältnis) angestellten Versuchen. Der Ablauf der Erscheinungen, von dem Auftreten der ersten Flimmerbewegung an über die Bildung des Submikronen-„Gewimmels" bis

[1] *Koll. Z.* 8 (1911), 12—13.

[2] Vgl. S. 140—141.

[3] W. v. Lepkowski, Kritische Erscheinungen in Lösungen unter dem Kardioidultramikroskop, *Zeitschr. phys. Chem.* 75 (1911), 608.

zur Wahrnehmbarkeit der zahllosen (aber jetzt infolge ihrer Gröfsenzunahme „optisch isolierbaren“) submikroskopischen Teilchen, war bei beiden Vorgängen sehr ähnlich. Bei diesem Vergleich ist natürlich abzusehen von Verschiedenheiten, die lediglich durch andere Brechungsverhältnisse, ferner durch die hohe (die translatorische Bewegung der Submikronen hindernde) Zähigkeit der Gelatinelösungen in der Nähe der Erstarrung usw. bedingt sind. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Vorgängen, der Gelatinierung und Entmischung, ist ja auch darin zu sehen, dafs letztere zu einer weit gröberen Heterogenität (Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten) führt, während die Gallerte stets (wenigstens in Gebieten niedriger Konzentration, vgl. S. 145) eine feine submikroskopische oder vornehmlich eine nahe der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegende mikroskopische Differenziertheit zeigt. Endlich ist der ganze Ablauf der kongruenten Vorgänge entsprechend der relativ geringen Temperaturbeständigkeit der dispersen Phase (bei Amylen-Anilin), wie bei allen typischen Entmischungen, auf einen viel kürzeren Zeitraum zusammengedrängt als der Gelatinierungsprozefs. Wenn man nach einem Vergleichsobjekt für die Gelatinierung sucht, ist es schwer, sich zwischen Entmischung und Kristallisation[1] zu entscheiden. Man findet Ähnlichkeiten sowohl mit der einen wie mit der anderen.

Gelatinelösungen geringer Konzentration, welche nicht mehr erstarren.

Untersuchungen an $^1/_2$ %igen Gelatinelösungen.

Die Flockungsvorgänge.

Ganz anders gestaltet sich der Gelatinierungsverlauf bei solchen Lösungen, die keine zusammenhängende Gallerte mehr zu bilden vermögen. Wählt man zur Prüfung $^1/_2$ %ige Gelatinelösungen und vermeidet eine rasche und starke Abkühlung der Präparate (die in diesem Falle jedesmal zu einer zusammenhängenden Gallerte führt),[2]

[1] Auf diese Analogie zwischen Gelatinierung und Kristallisation hat u. a. S. J. Lewites, der sich (ebenso wie P. v. Schroeder, l. c.) mit der physikalisch-chemischen Seite des Gelatinierungsprozesses eingehend beschäftigt hat, hingewiesen; *Koll. Z.* 2 (1907), Heft 6, S. 161 ff., Heft 7, S. 208 ff.

[2] Im Sommer sind besondere Vorsichtsmafsregeln zur Verhinderung rascher Abkühlung kaum erforderlich. An kalten Tagen kann man der Sicherheit halber die Präparate in einen Wärmeschrank bringen, dessen Heizflämmchen man zunehmend verkleinert.

so kann man isolierte Submikronen in freier Beweglichkeit erhalten, die in ihrer Gröfsenordnung (am Schlusse der Gelatinierung) den sichtbaren Elementen der kompakten Gallerte entsprechen. Sehr interessant ist nun der Flockungsvorgang unter diesen Submikronen (bzw. Mikronen). Eine 0.5 %ige Gelatinelösung, die in gewöhnlicher Weise bereitet (S. 138) und vor rascher Abkühlung geschützt wurde (vgl. Fufsnote S. 146), zeigte im Verlaufe mehrerer Stunden zunächst die beschriebenen Erstarrungsbilder: diffuse Erhellung — Flimmerbewegung — Gewimmel von sehr lichtschwachen Einzelteilchen (Submikronen). In diesem Stadium der Gelatinierung schlossen sich nun viele der Submikronen zu zart differenzierten Flöckchen zusammen, deren Heterogenität, wie oben beschrieben, im Laufe der Zeit immer gröber wurde. Zahllose Submikronen blieben isoliert und wuchsen sich bis zur Gröfsenordnung der „sichtbaren Gallertelemente" aus. Diese Gröfsenordnung erreichten also alle Submikronen ausnahmslos, ob sie nun im „Flockenverbande" standen oder isoliert waren. Die schon vorgebildeten Flöckchen, ebenso wie die isolierten Gallertelemente zeigten nunmehr das Bestreben sich zu gröfseren Flocken untereinander zu aggregieren. Dieser Flockungsvorgang soll durch die beigegebenen Photographien etwas erläutert werden, zu denen ich noch einige Bemerkungen vorausschicken möchte.

Die photographischen Aufnahmen von Gallertflocken und differenzierten Gallerten.

Die Bilder von Gallerten bzw. Gallertflocken, so wie sie sich im Kardioidultramikroskop darstellen, sind relativ lichtschwach und vor allem ohne markante Kontraste. Die „optischen" Gallertelemente zeigen nur verwaschene Konturen. Dafs sie überhaupt Konturen besitzen, spricht für ihre mikroskopische Natur. Die Konturen erscheinen verwaschen, weil wir es mit einer sehr feinen, nahe der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegenden Struktur zu tun haben, noch wahrscheinlicher aber deshalb, weil die sichtbaren Gallertelemente ja Aggregate von Submikronen und Amikronen sind,[1] die vielleicht nicht ganz gleichmäfsig (sondern teilweise diskontinuierlich) in den Gallertelementen liegen.

Von vielen Gallertelementen hat man den Eindruck, dafs sie nur in einer Dimension mikroskopisch, in der andern ultramikroskopisch sind. Diese Feinheit der Struktur im Verein mit ihrer

[1] Vgl. S. 140 u. 141.

Lichtschwäche und dem Mangel an Kontrasten erschwert eine photographische Aufnahme aufserordentlich. Einmal ist es gänzlich ausgeschlossen, auf die Gallertelemente mit Sicherheit einzustellen, da die Körnung der gebräuchlichen Visierscheiben[1] zu grob für eine derartig feine, kontrastlose Struktur ist. Dann aber auch gestattet dies die Lichtschwäche nicht. Erst nach längerer Übung gelingt es, mit einiger Sicherheit leidliche Bilder zu erhalten, vornehmlich dadurch, dafs man die Verunreinigungen in der Gallerte, die hell leuchten, als „Indikatoren“ für die richtige Einstellungstiefe benutzt. Von der Lichtschwäche der Struktur kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man bedenkt, dafs mit Bogenlicht (bei Anwendung stärkerer Vergröfserungen: Ap. 3, Kompens. Ok. 8 oder 18) nur brauchbare Aufnahmen erhalten wurden, wenn man mindestens 1 Minute (je nach dem Kameraauszug auch länger) belichtete. Momentaufnahmen, selbst mit den hochempfindlichen Lumièreplatten „violettes Paket“, erwiesen sich als unmöglich. Eine Erscheinung, wie der gleich zu beschreibende Flockungsvorgang der (optischen) Gallertelemente, kann daher durch die Photographie nur näherungsweise wiedergegeben werden. Man sollte denken, dafs dies überhaupt nicht angängig wäre, allein die in diesem Stadium der Gelatinierung nur mehr oszillatorische Bewegung der Gallertelemente, die überdies bei den Flocken, wenn sie eine gewisse Gröfse erreicht haben, sehr gering ist, erlaubt dennoch, den Vorgang festzuhalten.

Der Flockungsvorgang der sichtbaren Gallertelemente.

Die Aufnahmen dieses Vorganges wurden sämtlich bei Sonne gemacht unter Verwendung von Apochr. 3 mm mit Kompens. Ok. 8 (Vergröfserung des Mattscheibenbildes: 440fach), Belichtungsdauer: ca. 15—30 Sekunden. Bei Betrachtung der einzelnen Aufnahmen hat man ganz und gar abzusehen von den hellen, zunächst ins Auge springenden (überlichteten) Stellen, welche von den leuchtenden „optischen Verunreinigungen“ herrühren, für den eigentlichen Charakter der Bilder aber ganz belanglos sind.

Fig. 1 (Taf. II) soll den Beginn der Flockung zeigen. Wir sehen in diesem Stadium das Gesichtsfeld erfüllt von blassen Flocken und Flöckchen,[2] die ihre Differenziertheit bei direkter Beobachtung ganz

[1] Später habe ich mit durchsichtiger Visierscheibe und Lupe gearbeitet. Die Einstellung wenigstens wurde durch dieses Verfahren wesentlich erleichtert.

[2] Vgl. S. 147.

gut erkennen lassen. Auch vereinzelte Gallertelemente treffen wir häufig an. An allen Orten erkennt man das Bestreben der Gallertelemente und Flöckchen zu gröfseren Gebilden zusammenzutreten. Das Präparat erinnert in seinem Aussehen und in der Bewegung seiner Teilchen sehr an lebende mikroskopische Organismen, wie etwa Amöben.

Fig. 2 (Tafel II) läfst einen deutlichen Fortschritt in der Flockung (bei weiterer Alterung desselben Präparates) wahrnehmen. Die Flocken sind deutlicher differenziert und optisch dichter geworden, dichter, weil im Verlaufe der „Entmischung“ neue Gallertteilchen aus den Amikronen und Submikronen sich herangebildet und nunmehr zusammengeflockt haben. Diese über das ganze Gesichtsfeld fast gleichmäfsig verteilten Flöckchen agglomerieren zu gröfseren Flocken und das Ende des ganzen Flockungsvorganges (bei nicht mehr erstarrungsfähigen Gelatinelösungen) besteht in der Ausbildung einzelner grofser Flocken, zwischen welchen die Flüssigkeit fast optisch (Textfig. 1, 2, S. 150) leer ist. Die grofsen Flocken kontrahieren sich weiterhin fortgesetzt und die Vorratslösung zeigt eine sich andauernd verdichtende Gallerte am Boden des Gefäfses unter der darüber stehenden Flüssigkeit (dem „Serum“ Quinckes). — Um ein ganz objektives Bild der sichtbaren Strukturelemente solcher Flocken zu geben, habe ich von Herrn cand. jur. Doering[1] die Textfigur 1 anfertigen lassen.[2] — Eine Aufnahme differenzierter Gallerte (1 %ig) gebe ich mit Fig. 3 auf beiliegender Tafel II.

Kühlt man ein Präparat, welches sich auf dem Stadium von Fig. 1, befindet, stark (5—6° C), so wird die Flockung beschleunigt, geht jedoch beim Wiedererwärmen auf Zimmertemperatur grofsenteils zurück.

Ein weiterer ganz interessanter Befund an solchen gelatinearmen Lösungen (0.5 bis 1 % Gelatinegehalt), deren Erstarrungsvermögen naturgemäfs sehr klein ist,[3] soll nicht unerwähnt bleiben. Wurde eine solche Gelatinelösung durch längeres Erhitzen „verseift“,[3] so gelang es auch bei starker Kühlung nicht, eine halbwegs zusammenhängende Gallerte zu erhalten.[4] Ultramikroskopisch gab

---

[1] Ich sage Herrn Doering für die von ihm gezeichnete Textfigur auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

[2] Zeichnung 2 ist von mir bei 2166facher Vergröfserung mit Hilfe des Abbeschen Zeichenapparates angefertigt worden.

[3] P. v. Schroeder, l. c.

[4] Vgl. S. 146.

sich dies dadurch kund, dafs die Gallertelemente sich nicht in gleichmäfsiger räumlicher Verteilung anordneten, wie es bei der Bildung

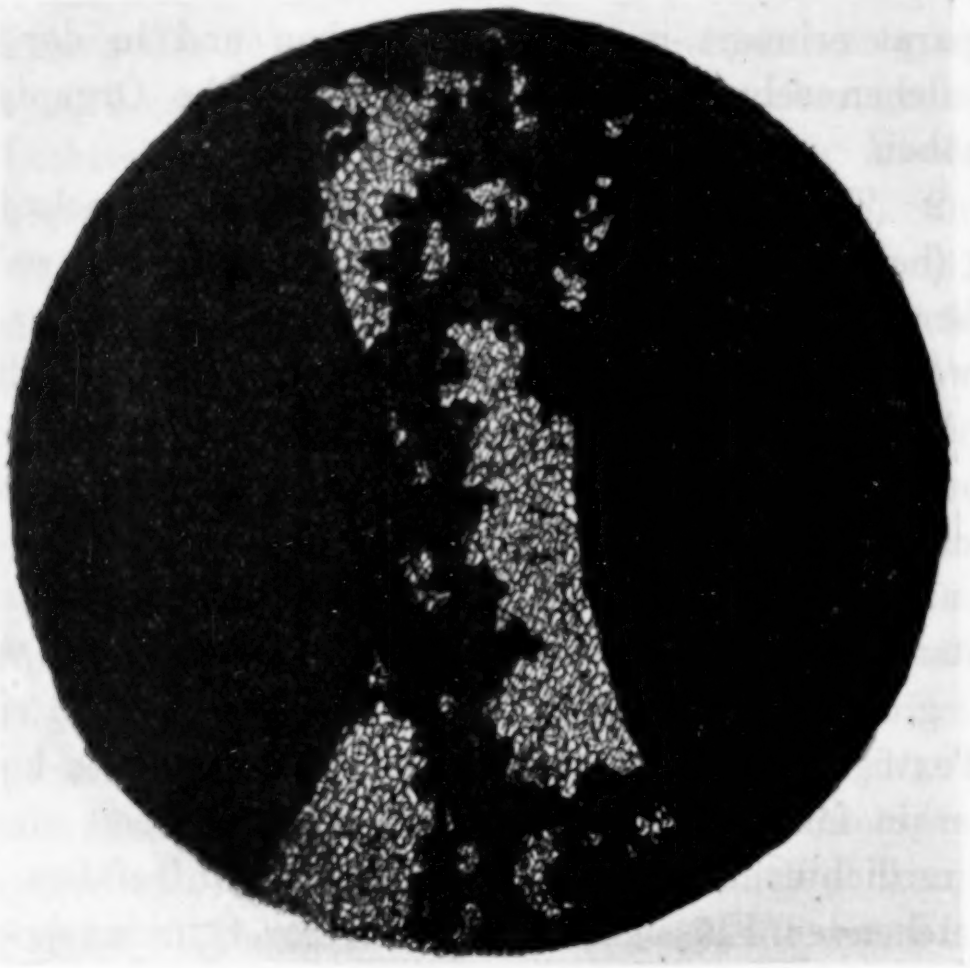


Fig. 1. „Flockung“ in einer alternden Gelatinelösung ($^1/_2$ %ig). Spaltultramikroskop. Obj. D „Stern“ Kompens. Ok. 18.

einer definierten Gallerte ja der Fall ist. Auch der Vorgang der Flockung erschien bedeutend verzögert.



Fig. 2. Einzelne Gelatineflocken („Entmischung“ beendet) Kardioidultramikroskop. Obj. Apochr. 3 mm Kompens. Ok. 18. Vergröfserung 2166 fach.

Betrachtet man Gelatinegallerten von 2% Gelatinegehalt an aufwärts, so findet man, dafs mit wachsender Konzentration die Deutlichkeit der Elemente erheblich abnimmt. Dies steht, wie schon S. 140 ausgeführt, mit der Abnahme der makroskopischen Trübung im Zusammenhang. Es ist klar, dafs die kapillaren Räume, welche die Elementarteilchen zwischen sich lassen und die mit der kolloidarmen Flüssigkeit „B“ erfüllt sind, als andersbrechendes Medium gegenüber der kolloidreichen „Phase“ „A“ um so weniger in Betracht kommen können, je kleiner sie sind. Mit wachsender Gelatinekonzentration wird die Teilchenzahl zunehmen, der Durchmesser dieser Räume jedoch naturgemäfs sich vermindern. Die Struktur wird feiner und dichter. Haben sich die Kapillarräume auf einen Durchmesser $\delta = 0\,1\ \mu$[1] verkleinert, so sind Einzelteilchen nicht mehr auflösbar, und die Gallerte wird das Bild eines nahezu homogenen Körpers vortäuschen. Für das von mir benutzte System (Apochr. 3 mm a = 0.90) lieferten 5—6%ige Gallerten die letzten noch leidlich differenzierbaren (Sonnenlicht!) Präparate.

Zusammenfassung.

1. Die Masse der Gelatinegallerte (bzw. der Gallertflocken) ist differenziert in ultramikroskopische und mikroskopische Elemente, die beiderseits in ihrer Gröfsenordnung nahe der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskops liegen.

2. Die Elemente können in der einen Dimension mikroskopisch, in der anderen ultramikroskopisch sein.

3. Die Gallertelemente wurden als „optische Elemente“ (bzw. „sichtbare“ Gallertelemente) bezeichnet, weil sie sich als die kleinsten sichtbaren Teilchen der differenzierten Gallerte darstellen. Sie bauen sich, wie auch durch den Gelatinierungsverlauf im Kardioidultramikroskop wahrscheinlich gemacht wird,[2] auf aus Submikronen, die ihrerseits jedenfalls aus Amikronen zusammengesetzt sind. Für diese feinere Struktur der sichtbaren Gallertelemente spricht insbesondere die starke lineare Polarisation des Lichts, welches von den Gallertelementen abgebeugt wird.[3]

4. Die Abstände der optischen Gallertelemente können sich bei zunehmender Konzentration soweit verringern, dafs die Gallerte auch ultramikroskopisch homogen erscheint.

---

[1] Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik, 10. Aufl., 1909, II. (Optik), S. 457.

[2] Vgl. S. 143.

[3] Vgl. S. 140 u. 141.

Dafs auch hochkonzentrierte Gallerten in Wirklichkeit nicht homogen sein können, ergibt sich aus der Stetigkeit in der Abnahme der Differenzierbarkeit (mit wachsender Konzentration), die auf Kleinerwerden der Teilchen und ihrer Abstände zurückzuführen ist. Aus der diffusen Zerstreuung und Polarisation des zerstreuten Lichtes in konzentrierten Gallerten ist auf eine — wenn auch sehr feine — Heterogenität auch solcher Gele zu schliefsen.[1] Diese Annahme wird eine weitere Stütze im folgenden Abschnitt finden.

c) Mikroskopische und ultramikroskopische Untersuchung von Gelatinegerinnungen.

Folgerungen bezüglich der Wabentheorie von Bütschli.[2]

Der ultramikroskopische Verlauf des Gelatinierungsprozesses, welcher ein unzweifelhaftes Heranwachsen amikroskopischer und submikroskopischer Gebilde, event. unter Teilchenaggregation zu den sichtbaren Gallertelementen beweist, spricht sehr gegen einen „schaumigen“ oder „wabigen“ Bau der Gelatinegallerte (Bütschli).[2] Ebenso liegen in den beobachteten Gallertstrukturen unter keinen Umständen mit ihren Wandungen zusammengeflossene Blasen vor, wie Quincke sie in der Gallerte vermutete (vgl. S. 132 ff.). Es ist auch nicht der mindeste Anhalt dafür vorhanden, dafs die Gallertelemente solche blasenförmigen Lamellen sein könnten. Vielmehr ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die sichtbaren Gallertelemente etwa den „Micellverbänden“ K. v. Nägelis[3] entsprechen. In der Sprache der Ultramikroskopie würden diese Micellverbände aus Amikronen bestehen, die man mit den „Micellen“ Nägelis in Parallele setzen darf. Dafs die sichtbaren Gallertelemente nicht die letzte und feinste Struktur der Gallerte ausmachen, dafür spricht die Tatsache, dafs man sie durch Drehen des Nikols (im Spaltultramikroskop)[4] zum Auslöschen bringen kann.

R. Zsigmondy[5] hat darauf hingewiesen, dafs man an Hydrogelteilchen, die grofs sind gegen die Wellenlänge des Lichtes, dieselbe Beobachtung machen kann. Er erklärt die Polarisation solcher Teilchen durch die Annahme einer äufserst feinen Heterogenität in denselben. Das gleiche würde also auch für die an sich schon sehr winzigen Gallertelemente zutreffen.

---

[1] Vgl. auch S. 141 u. 151.

[2] Vgl. O. Bütschli, „Untersuchungen über Strukturen“, Leipzig 1898.

[3] K. v. Nägeli, „Theorie der Gärung“, München 1879, S. 97. 121 ff.

[4] Vgl. S. 140—141.

[5] R. Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905, S. 91—92.

Wir haben also in Gelatinegallerten mit sehr viel feineren Strukturen zu rechnen als BÜTSCHLI annahm.

Um selbst ein Urteil über die von BÜTSCHLI beobachteten Wabenstrukturen zu gewinnen, deren Realität von vielen Forschern schon allein auf Grund der ABBEschen[1] Theorie der Abbildung feiner Strukturen im Mikroskop geleugnet wird, habe ich die Versuche BÜTSCHLIS, welche zu solchen Strukturen führen, zum Teil wiederholt. Ich erhielt wie BÜTSCHLI durch Gerinnung von Gelatineausstrichpräparaten in absolutem Alkohol oder 0.5%iger Chromsäure feinere und gröbere Strukturen je nach der Konzentration der Gelatinelösungen und der Vollständigkeit der Gelatinierung.[2] Die Präparate wurden in ähnlicher Weise angefertigt, wie BÜTSCHLI beschrieben hat. Auf den Objektträger wurde ein Tropfen Gelatinelösung gebracht, auf diesen dann das Deckglas gegeben und wieder abgezogen. Auf diese Art erhielt man die Gelatine in sehr dünner Schicht am Deckglas haftend. Um ein Verdampfen des Wassers aus der Gelatineschicht zu verhindern, wurde das Präparat während der Erstarrung in einem wasserdampfgesättigten Behälter (Petrischale) aufbewahrt und dann in das Gerinnungsmittel (Alkohol, Chromsäure) gelegt. Nach kurzer Zeit nimmt das Präparat eine weifse Farbe an, womit die Gerinnung vollständig wird. Betrachtete man die Präparate im Mikroskop, so fiel sofort auf der erstaunliche Wechsel im Charakter der Bilder, wenn man die Einstellungstiefe minimal (etwa um 1—2 μ) änderte, und dies um so mehr, je feiner die Gerinnung. Für jedes Präparat gab es eine gewisse mittelhohe Einstellungstiefe, wo die Wabenstruktur sich am besten abbildete. Bei dieser Einstellung erscheint die Gelatine (als stärker brechende Substanz gegenüber den lufterfüllten Räumen) hell,[3] die Hohl- (bzw. Waben)räume dagegen dunkel.[3] Diese mittelhohe oder wenig höhere Einstellung ist bei allen beigegebenen photographischen Aufnahmen ziemlich eingehalten worden.

Bemerkungen zu einzelnen Aufnahmen BÜTSCHLIscher Strukturen.

Dafs die Gerinnungen, welche ich auf oben beschriebene Weise erzielte, identisch mit den von BÜTSCHLI beobachteten sind, lehrt

[1] E. ABBE, Gesammelte Abhandlungen, 1904, S. 375—435.

[2] In nicht vollständig erstarrter Gallerte werden die Gerinnungen grobnetzig, statt schaumig oder wabig, eine Tatsache, die BÜTSCHLI beobachtet und beschrieben hat. „Untersuchungen über Strukturen", S. 172—173.

[3] Vgl. O. BÜTSCHLI, l. c. S. 11 u. ff.

ein Vergleich meiner auf beiliegender Tafel II gegebenen Aufnahmen Nr. 5, 6, 7 mit den im Atlas[1] Bütschlis veröffentlichten Bildern vgl. besonders I. 7, 8, II. 2, 3, XXI. 3, 6 usw.).

Einen „wabigen" bzw. „schaumigen" Bau (im Sinne Bütschlis) kann man in Abbildung 6 oder 7 erkennen.

Wie vielfache Deutungen überhaupt für derartige und ähnliche Strukturen möglich sind, zeigt eine Gegenüberstellung Bütschlischer Deutungen mit solchen von N. Gaidukov[2] derselben Bilder.[3]

Eine Gerinnung durch Chromsäure, die etwas gröber ausgefallen ist, gebe ich mit Fig. 6, Tafel II. Dafs die Gerinnungen mit Chromsäure nicht immer gut und gleichmäfsig ablaufen, darauf hat Bütschli hingewiesen.[4] Er hat die günstigsten Bedingungen für eine möglichst feine und gleichmäfsige Gerinnung ausfindig gemacht und gibt 0.3—0.5 %ige Chromsäure bei einer Temperatur von 21—23° C als beste Garantie für gute Wabenstrukturen an.

Vergleich der Wabenstrukturen (nach Bütschli) mit Strukturen in unveränderten Gallerten mit Hilfe des Kardioidultramikroskops.

Den besten Beweis für die anormalen Änderungen in der Struktur, welche der unveränderten Gallerte zukommt, durch die genannten Gerinnungsmittel finden wir in einem Vergleich Bütschlischer Gerinnungsbilder mit solchen Bildern der Gallerte, wie sie das Kardioidultramikroskop zeigt. Wenn wir die Aufnahme Nr. 7 der bei gleicher Vergröfserung aufgenommenen Fig. 3, Taf. II gegenüberstellen, so ist sofort ersichtlich, dafs wir im letzteren Falle eine viel feinere und anders geartete Struktur vor uns haben, als in dem Gerinnungsbild der Gelatinegallerte. Hierbei ist zu bedenken, dafs die Aufnahmen, welche mit dem Kardioidkondensor angefertigt wurden, nur 1 %ige Gallerten repräsentieren, die nach Bütschli noch viel gröbere Waben aufweisen müfsten,[5] als sie beispielsweise die Gerinnung Fig. 7, Tafel II hat (eine 15 %ige Gelatinegallerte). Besteht nun doch ein Zusammenhang zwischen dieser „micellaren" Struktur

[1] „Atlas" zu den „Untersuchungen über Strukturen", Leipzig 1898.

[2] N. Gaidukov, „Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie in der Biologie und in der Medizin", Jena 1910, S. 12—14.

[3] Ferner die Polemik A. Fischers gegen Bütschli in: A. Fischer, Fixierung, Färbung und Bau des Protoplasmas, Jena 1899, S. 312 ff.

[4] Vgl. O. Bütschli, l. c. S. 149.

[5] Vgl. O. Bütschli, l. c. S. 172.

unveränderter Gallerten und den Gebilden, welche Bütschli „Waben“ genannt hat? Auf diese Frage gibt uns die

Untersuchung Bütschlischer Strukturen mit dem Kardioidultramikroskop

eine Antwort. Es wurde bereits darauf hingewiesen (S. 153), wie mannigfaltig der Wechsel des Bildcharakters bei Bütschlis Strukturen ist, wenn man die Einstellungstiefe um weniges ändert. Von dieser im durchfallenden Licht (namentlich bei sehr feinen Strukturen) so auffälligen Erscheinung ist nun bemerkenswerterweise im Kardioidultramikroskop (im abgebeugten Licht)[1] nichts mehr wahrzunehmen. Das Gerinnungsbild sieht hier weit mehr körnig als wabig aus und bewahrt diesen Charakter (etwas weniger dünne Schichten vorausgesetzt, da andernfalls das Bild bei einem Wechsel der Einstellung einfach undeutlich wird) in jeder Einstellungstiefe. Die Gerinnungs-„Körner“ („Globuliten“)[2] ähneln mit ihrer Verteilung den Bildern ultramikroskopisch noch differenzierbarer Gallerten auffallend, namentlich dann um so mehr, je feiner die Gerinnung ist. Es gelang mir, Gerinnungen von solcher Feinheit zu erhalten, dafs das Mikroskop völlig versagte. Mit den bestauflösenden Objektiven erschien eine solche Gerinnung absolut homogen (vgl. den homogenen Rand, den Bütschli häufig an seinen Präparaten entdeckte).[3] Im Kardioidultramikroskop erkannte man eine prächtige Differenzierung in Elemente, die durchaus den in unveränderten Gallerten beobachteten, was Homogenität der räumlichen Verteilung und Gestalt anlangt, glichen. Je gröber aber die Gerinnungen und je dünner die Gelatineschicht, in um so gröfseren Abständen erschienen diese Gerinnungs-„Körner“ voneinander. Um ein Bild davon zu geben, wie ganz anders geartet eine Gerinnung nach dem Austausch des gewöhnlichen Abbeschen Kondensors gegen den Kardioidkondensor erscheint, habe ich die Photographien 7 und 8 (der beiliegenden Tafel II) angefertigt, die deutlich zeigen, dafs die Struktur der Gelatine-Alkohol-Gerinnung im Kardioidultramikroskop eine ausgesprochen körnige ist, während sie im gewöhnlichen Mikroskop als „wabig“ oder „schaumig“ (im Sinne Bütschlis, vgl. „Atlas“ zu den „Untersuchungen über Strukturen“)

---

[1] Bzw. diffus reflektierten Licht.

[2] Dieser Ausdruck ist ohne jeden Inbegriff von Vektorialität zu verstehen.

[3] Vgl. O. Bütschli, l. c. S. 172.

anzusprechen wäre. Es versteht sich von selbst, dafs es sich bei den miteinander verglichenen Bildern um Aufnahmen genau derselben Stelle des Präparates handelt.

Grobe Gerinnungen zeigten Gerinnungskörner derselben Gröfsenordnung wie die feineren Gerinnungen, nur umschlossen die Körner in diesem Falle Hohlräume. Bei verdünnteren Gallerten endlich (3% Gelatinegehalt) bildeten sich, namentlich wenn die Erstarrung beim Eintreten der Gerinnung noch nicht ganz vollständig war, mehr oder weniger unter sich zusammenhängende Flocken, die ebenfalls in die körnigen Elemente differenziert waren.

Vergleicht man die körnige Struktur von Aufnahme 8 mit der von Aufnahme 3 (gleiche Vergröfserung), so bemerkt man ohne weiteres, dafs letztere (also die Struktur einer unveränderten Gallerte) die weit feinere von beiden ist. Die Körner („Globuliten") der Gerinnungen dürften also wohl erst durch Agglomeration von Gallertelementen entstanden sein. Der Vorgang bei der Gerinnung wäre dann etwa folgender:

Das Gerinnungsmittel (Alkohol, Chromsäure) dringt auf dem Wege der äufserst feinen Kapillaren, welche die (in verdünnteren Gelen sichtbaren) Gallertelemente zwischen sich lassen, in das Gel ein, wobei die Gallertelemente schrumpfen und sich immer zu mehreren agglomerieren unter Bildung der Gerinnungskörner („Globuliten"). Dieser Vorgang ist nichts weiter als eine Art Koagulation. Durch die Schrumpfung sowohl wie durch die Agglomeration der Gallertelemente entstehen gröfsere kapillare Räume im Gel und damit eine Struktur, welche im Mikroskop wahrgenommen werden kann. Diese ist in ihrer Gröfsenordnung durchaus verschieden von der Struktur einer unveränderten Gallerte, wie ja schon aus dem Vergleich der beiden Aufnahmen 3 und 8 hervorgeht.

Dafs die in der unveränderten Gelatinegallerte direkt oder indirekt nachgewiesene Heterogenität wohl durch einen solchen Vorgang mit den „Gerinnungsstrukturen" zusammenhängt, wurde durch die folgenden beiden Versuche besonders wahrscheinlich gemacht.

1. Eine 5%ige, in der „Quarzkammer" hergestellte Gelatinegallerte liefs im Sonnenlicht ihre Diskontinuität in Gestalt sehr lichtschwacher, verschwommener Gallertelemente noch hinreichend gut erkennen. Brachte man die Kammer, deren Deckglas zwei Bohrungen aufwies, unter absoluten Alkohol, so nahm die Deutlichkeit der Gelstruktur im Verlaufe mehrerer Stunden[1] so stark zu,

[1] Langsame Diffusion des Alkohols durch die Bohrungen.

dafs das Präparat schliefslich dieselbe vorzügliche Differenziertheit zeigte, wie etwa eine 1%ige unveränderte Gallerte.

2. Eine auf einem Quarzdeckglas hergestellte Gerinnung einer 10%igen Gelatinegallerte zeigte in Alkohol die gewöhnliche körnige Struktur; wurde der Alkohol durch Wasser langsam ersetzt (Diffusion), so trat die interessante Erscheinung ein, dafs die „körnigen Elemente" allmählich immer mehr verblafsten und schliefslich nur eine diffuse Erhellung, wie die unveränderte 10%ige Gallerte sie aufweist, zurückliefsen. Der status quo ante wird durch Wasser also vollständig wiederhergestellt. Bei einer 5%igen Gallerte schwand die Diskontinuität natürlich nicht ganz, da ja diese (vgl. S. 151) noch schwach differenziert ist (im unveränderten Zustande).

Die Deutung des 2. Versuchs liegt auf der Hand: die „Gerinnungskörner" („Globuliten") haben das abgegebene Wasser unter Quellung wieder aufgenommen. Eine solche Quellung liefs sich an einer gröberen Gerinnung einer 5%igen Gelatinegallerte hinreichend genau verfolgen. Die „Globuliten" umgaben kleinere Hohlräumchen, die unter dem Einflufs der Volumvermehrung der „Globuliten" bei der Quellung sich ganz oder teilweise wieder schlossen, so dafs sich gegen Ende des Versuchs die wieder getrennt sichtbaren Gallertelemente grofsenteils in derselben gleichmäfsigen räumlichen Verteilung vorfanden wie in der unveränderten Gallerte.

Ich möchte an dieser Stelle vorheben, dafs die ultramikroskopische Untersuchung von Gelatinegerinnungen die körnige („globulitische") Struktur derselben wahrscheinlich gemacht hat in naher Übereinstimmung mit der Beobachtung Fischers,[1] dafs die erstarrte Gelatine (wenigstens primär!) in Globuliten durch Alkohol, Chromsäure usw. gefällt wird. Irgendwelche „sekundären" Wabengebilde[1] jedoch wurden im Kardioidultramikroskop in keinem Falle beobachtet.

Die „gefällten Globuliten" sind aber nach den vorhergehenden Ausführungen (und den Versuchen S. 156) nichts anderes als Agglomerate der in der unveränderten Gallerte direkt oder indirekt[2] nachgewiesenen Gallertelemente („Micellarverbände"), welche durch die verschiedenen Gerinnungsmittel ihr Wasser zum Teil verloren haben, durch Agglomeration optisch dichter geworden sind und daher auch im gewöhnlichen Mikroskop infolge ihres gröfseren Brechungs-

[1] Vgl. S. 130 u. 131.
[2] Vgl. S. 140 u. 141.

unterschiedes und der durch die Gerinnung (Schrumpfung) vergrößerten kapillaren Abstände der Teilchen voneinander als „Globuliten“ (Gerinnungskörner) wahrgenommen werden können. Es scheint daher auch nach diesen Beobachtungen[1] die in weniger konzentrierten Gallerten (im unveränderten Zustande) direkt nachgewiesene Heterogenität ebenso in höherkonzentrierten Gallerten vorhanden zu sein und die Gerinnungsstruktur entwickelt sich auf der Basis dieser schon existierenden Heterogenität, wie durch den Versuch 1, S. 156, auch direkt bewiesen wird.

C. Ultramikroskopische Untersuchungen von Agar-Agargallerten.

Der Gelatinierungsverlauf von Agar-Agarlösungen ist ganz ähnlich dem von Lösungen der Gelatine. Auch die Differenziertheit der Gallerten gleicht in allem so sehr der von Gelatinegelen, dafs ich auf die dort gegebene Beschreibung verweisen kann. Die Homogenität der räumlichen Verteilung der Gallertelemente bei Agar-Agargallerten läfst sich nur bei sorgfältigster Zerteilung des Agar-Agar (und nahe dem Kochpunkt!) in der Lösung erreichen. Geeignet zur Untersuchung erwiesen sich besonders 0.3%ige Lösungen, die schnell erstarren. Je höherprozentig eine Lösung war, um so häufiger beobachtete ich in der gebildeten Gallerte gröbere Diskontinuitäten in der Verteilung der Gallertelemente, welche in Schlierenform angeordnet erschienen. Dies war jedoch keineswegs die Regel.

D. Untersuchungen an Kieselsäuregelen.

Kieselsäurelösungen und flüssige Gallerten.

Die an Kieselsäuregelen fortgesetzten Untersuchungen hatten das wesentliche Ergebnis, dafs eine volle Übereinstimmung im geometrischen Bau (soweit er der ultramikroskopischen Untersuchung sich zugänglich erweist)[2] dieser flüssigen Gele mit den betrachteten Gelatinegallerten besteht. Diese Übereinstimmung ist so auffällig, dafs es fast unmöglich ist, durch ultramikroskopische Prüfung zu entscheiden, ob eine flüssige Kieselsäure- oder Gelatinegallerte vorliegt. Gleichkonzentrierte Kieselsäure- und Gelatinegallerten (Gehalt zwischen 1—3%) lassen sich ultramikroskopisch nach einiger Übung

[1] Vgl. S. 140 u. 141.

[2] Vgl. S. 140 u. 141, sowie Seite 159.

dadurch unterscheiden, dafs die Kieselsäuregallerte deutlicher differenziert erscheint. Ist man dagegen über die Konzentrationsverhältnisse nicht orientiert, oder liegen die beiderseitigen Konzentrationen (Gelatine-Kieselsäure) um ein bestimmtes Mafs auseinander (etwa 0.75 und 2.8 %, wie beobachtet wurde), so sind Unterschiede mit Sicherheit nicht mehr festzustellen. Die Differenzierung des flüssigen Kieselsäuregels nimmt nach höheren Konzentrationen hin ebenso ab wie die der Gelatinegallerte. Völlig undifferenzierte Kieselsäuregele wurden von mir nicht aufgefunden. Durch Einkochen einer sehr reinen Kieselsäurelösung[1] kam ich allerdings nur bis zu einer Konzentration von etwa 7 % SiO_2. Das in der Quarzkammer aus dieser konzentrierten Lösung entstandene Gel war noch leidlich gut differenziert, während eine gleichkonzentrierte Gelatinegallerte kaum noch etwas von Differenzierung erkennen liefs. In schwachkonzentrierten Gallerten (0.5—1 %ig) treffen wir sowohl bei der Kieselsäure wie bei der Gelatine auf Stellen, wo die Gleichmäfsigkeit der räumlichen Verteilung der Gallertelemente nicht so vollkommen ist wie in höherkonzentrierten Gallerten; die Gallertelemente umschliefsen vielmehr häufig kleinere und gröfsere (wassererfüllte) Hohlräumchen, deren Entstehungsort aber ein rein zufälliger ist. Schon bei Konzentrationen von 1 ½—2 % ist die Gleichmäfsigkeit der räumlichen Verteilung der Mikronen[2] bzw. Submikronen[2] eine vollständige, vorausgesetzt, dafs die Erstarrung in der Kammer eintrat; prefst man dagegen Gallerte in die Kammer hinein, so bilden sich leicht gröfsere, wassererfüllte Hohlräume. Mit zunehmendem Wasserverlust verringern sich die Abstände der Submikronen und Mikronen, und die Struktur wird feiner und dichter, ganz wie im Falle der Gelatine.[3]

Der Gelatinierungsvorgang einer Kieselsäurelösung läfst sich müheloser verfolgen als der von Gelatinelösungen. Sein Verlauf deckt sich vollkommen mit den bei der erstarrenden Gelatinelösung schon beobachteten Erscheinungen. Es ist der auf S. 140 ff. gegebenen Beschreibung dieses Prozesses bezüglich der SiO_2-Lösung nichts Neues hinzuzufügen.

In bequemer Weise kann man die Gelatinierung der Kieselsäure beobachten, wenn man nach der Vorschrift von N. Pappadà

---

[1] Vgl. R. Zsigmondy und R. Heyer, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 183 ff.

[2] Vgl. S. 151 die Zusammenfassung 1—4; sie gilt in gleichem Mafse auch für die SiO_2-Gallerte.

[3] Vgl. S. 140, 141 u. 151.

und C. Sadowski[1] die Erstarrung einleitet durch Zusatz von Ba-, Ca- oder Sr-Chlorid. Man verfährt so, dafs man eine beliebige Menge (etwa 6 ccm) entsprechend konzentrierter (ca. 2—3% SiO_2) Kieselsäurelösung mit der Hälfte ihres Volumens (3 ccm) $^1/_{10}$-norm. Ba-(Ca-, Sr-)Chlorid versetzt und nach guter Durchmischung einen Tropfen der so behandelten Lösung in die Quarzkammer einbringt. Die Gelatinierung wird in etwa 4—5 Stunden vollständig. Jedoch gelatinieren auch zusatzlose SiO_2-Lösungen von selbst, wenn man sie zuvor durch Einkochen genügend konzentriert hat. Andere Lösungen wieder koagulieren ebenfalls nach geraumer Zeit, wenn sie Substanzen enthalten, welche die Koagulation befördern (vgl. weiter unten).

Wir können auch in diesem Falle die verschiedenen Stadien der Gelatinierung genau in derselben Reihenfolge beobachten wie an den Gelatinelösungen. Bei den SiO_2-Lösungen begegnen wir nun einer weit gröfseren Unabhängigkeit des Erstarrungsvorganges von der Konzentration. Es tritt hier oft der Fall ein, dafs eine höherkonzentrierte Lösung weniger Neigung zum Gelatinieren zeigt als eine solche geringerer Konzentration. Immer aber gibt sich die Tendenz zum Erstarren kund durch das Erscheinen einer Flimmerbewegung, eines Submikronengewimmels oder endlich durch das Auftreten der Gallertelemente selbst. Von grofser Wichtigkeit ist die Herkunft der zu prüfenden Lösungen, die Art ihrer Vorbehandlung usw.[2] Es ist für die Stabilität einer Kieselsäurelösung keineswegs einerlei, ob sie durch eine Pergamentmembran oder eine Kollodiummembran dialysiert wurde.[3] Die durch Kollodiummembranen dialysierten Lösungen zeigen im allgemeinen eine gröfsere Widerstandsfähigkeit[3] als solche, die Pergamentmembranen passiert haben.

Zusammenstellung der Resultate.

a) Untersuchung von Präparaten verschiedener Herkunft.

Präparate, die durch Pergamentmembranen dialysiert wurden.

Derartige Präparate lassen ultramikroskopisch meist leicht ihre heterogene Beschaffenheit erkennen. Man trifft sie, wie oben aus-

---

[1] N. Pappadà und C. Sadowski, Über die Gelatinierung der Kieselsäure, *Koll. Z.* **6**, 292.

[2] Vgl. R. Zsigmondy u. R. Heyer, Über d. Reinigung von Kolloiden durch Dialyse, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 169 ff.

[3] Vgl. R. Zsigmondy u. R. Heyer, l. c., S. 186.

geführt, in manchen Fällen schon im Zustande des Koagulierens an (Flimmerbewegungen). Entnimmt man sie dem Dialysator, bevor die Koagulation perfekt geworden ist und füllt sie in Flaschen, die man verkorkt stehen läfst, so beobachtet man nach kürzerer oder längerer Zeit Koagulation.

Der Fortschritt in der Koagulation, die oft Tage und Wochen bis zur völligen Gelatinierung braucht, läfst sich ultramikroskopisch gut beobachten. Von der Flimmerbewegung bis zum Auftreten der Gallertflocken gleichen die einzelnen Stadien denen einer gewöhnlichen Gelatinierung. Zahlreiche von mir untersuchte Präparate wiesen die gleichen Erscheinungen auf.

Beobachtung der fortschreitenden Koagulation an Präparaten derselben Lösung, die zu verschiedenen Zeiten dem Dialysator (Pergamentmembran) entnommen wurden.

Nach neuntägiger Dialyse zeigte eine 0.71 %ige SiO_2-Lösung zuerst das Auftreten der Flimmerbewegung. 24 Stunden später liefs sich diese Flimmerbewegung in ein Gewimmel von Submikronen auflösen. Ein weiteres Präparat, das abermals 24 Stunden später angesehen wurde, zeigte gegen das vorhergehende keine merkbare Veränderung. Nochmals einen Tag später liefsen sich die Einzelteilchen als Submikronen und Mikronen (mit zum Teil bestimmten Konturen, wie es schien) erkennen. Beim Einkochen im Quarzkolben koagulierte die Lösung bei einer Konzentration von nur 2.33 % SiO_2. Das Gel war durchaus gleich einem Gel mit 3.64 % SiO_2-Gehalt, nur schien es etwas deutlicher differenziert zu sein. (Bei allen Beobachtungen Sonnenlicht!) Die leichte Koagulation beim Einkochen deutet darauf hin, dafs dieselbe bereits vorher im Gange war, was in der Tat durch den ultramikroskopischen Befund bewiesen wird.

Präparate, die durch Kollodiummembranen dialysiert wurden.

Die Lösungen waren sehr stabil. Man konnte weitgehend konzentrieren, ohne dafs sie erstarrten. Im Kardioidultramikroskop zeigten sie, auch bei höheren Konzentrationen, keine Andeutung beginnender Koagulation. Es liefs sich auch bei intensiver Sonnenbeleuchtung wenig mehr als eine diffuse Erhellung wahrnehmen. Die Kieselsäure war ausschliefslich in Amikronen zugegen.

Eine 0.42 %ige Lösung von SiO_2 wurde auf verschiedene Konzentrationen bis zu 3.2 % SiO_2 gebracht.[1] Die diffuse Erhellung

[1] Vgl. S. 159.

liefs sich erst bei dieser letzteren Konzentration, wenn auch sehr undeutlich, in eine Flimmerbewegung auflösen (Sonnenlicht!). Bei 5.87 % SiO_2 koagulierte die Lösung und liefs sich als Gallerte differenzieren. Sie glich im Kardioidultramikroskop einem Gel mit 3.64 % SiO_2. An diesen beiden Gelen konnte man auch noch eine merkwürdige Erscheinung bemerken, die BÜTSCHLI als „pellikulären Grenzsaum" an freien Oberflächen von Gallerten beobachtet und beschrieben hat. (Untersuchgn. üb. Str., S. 165.)

Im allgemeinen zeigen Gele, welche aus Lösungen entstanden sind, die durch Kollodiummembranen dialysiert wurden, eine klarere Differenzierung als „Pergamentgallerten". Diese letzteren sind auch makroskopisch meist recht trübe. Je wasserheller die Gallerten äufserlich erscheinen, mit um so gröfserer Gewifsheit kann man darauf rechnen, dafs sie auch ultramikroskopisch deutlicher differenziert sind, als gleichkonzentrierte, aber trübe Gele. Diese Tatsache konnte ich wiederholt feststellen. So übertraf das wasserklarste von mir untersuchte SiO_2-Gel mit 3.05 % SiO_2 an Deutlichkeit seiner Differenzierung alle anderen von mir geprüften Gele ähnlicher, ja sogar noch etwas niedrigerer Konzentration (wie z. B. ein trübes Gel mit 2.33 % SiO_2-Gehalt).[1] Eine Aufnahme einer differenzierten Kieselsäuregallerte gebe ich mit Fig. 4 auf beiliegender Tafel II.

Allgemeine Zusammenfassung.

1. Die mitgeteilten Ergebnisse der ultramikroskopischen Untersuchungen von Gallerten lehren uns die grofse Ähnlichkeit im geometrischen Bau chemisch so verschiedener Gele, wie es die der Kieselsäure einerseits und der Gelatine und des Agar-Agar andererseits sind.

2. Die allen drei Gelen eigentümliche Struktur (Differenzierung) ist körnig (globulitisch).

3. Der ultramikroskopische Verlauf der Gelatinierung ist bei Lösungen von Gelatine, Kieselsäure und Agar-Agar der gleiche. Die Gleichartigkeit der räumlichen Verteilung der Submikronen und Mikronen ist im Falle der Gelatine- und Kieselsäuregele, genügende Konzentration vorausgesetzt,[2] eine vollkommene. Das Agar-Agargel weist leicht auch bei höheren Konzentrationen (wo es sich äufserst

[1] Es ist sehr wahrscheinlich, dafs im vorliegenden Falle die feinen „optischen Verunreinigungen" der trüben Gele das Wahrnehmen feinerer Heterogenitäten in ihnen erschweren oder unmöglich machen.

[2] Vgl. S. 159 mindestens 1 %ige Lösungen.

schnell aus der Lösung bildet) — etwa bei 1—2 % Agar-Agargehalt — „gröbere“ Diskontinuitäten in der Verteilung der Gallertelemente auf;[1] doch ist dies keineswegs die Regel.

4. Die sichtbaren Gallertelemente senden in allen drei Fällen (im Spaltultramikroskop) polarisiertes Licht aus, eine Tatsache, die auf eine noch feinere Heterogenität innerhalb der Gallertelemente selbst zu schliefsen gestattet.[2] Auch der Gelatinierungsverlauf deutet auf einen Zusammentritt der Amikronen und Submikronen zu den sichtbaren Gallertelementen hin.[3]

b) Hochkonzentrierte, feste Kieselsäuregele.

Bekanntlich haben die eingehenden Untersuchungen J. M. van Bemmelens[4] über Kieselsäuregele zu der Beobachtung geführt, dafs beim Eintrocknen einer Kieselsäuregallerte über Schwefelsäuren verschiedener Dampfspannung die zunächst selbstverständliche Volumabnahme des Gels von einem bestimmten Punkte seines Wassergehaltes (30—50 %) an unmerklich wird.[5] Dieser Punkt ist nun durch das Eintreten einer höchst merkwürdigen Erscheinung, des sog. „Umschlages“ gekennzeichnet: das Gel wird porzellanweifs. Nach Überschreiten des „Umschlags“punktes wird es wieder wasserhell. Van Bemmelen hat über diesen Gegenstand ein sehr umfangreiches experimentelles Material zusammengetragen und ist zur Aufstellung seiner bekannten Gel-Dampfspannungskurven gelangt, welche diesen Vorgang aufs trefflichste erläutern. Die „Umschlags“erscheinung ist bereits von Brewster beobachtet worden. Er war der erste, welcher eine Erklärung versuchte.[6] Die Brewstersche Erklärung, auf welche an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll, wurde von Bütschli modifiziert.[7] Es gelang Bütschli, den „Umschlag“ durch die verschiedensten Mittel immer in gleicher Weise hervorzurufen. Er bemerkte an dünnen Bruchstücken von Kieselgelen im Augenblick des „Umschlages“ unter dem Mikroskop das Auftreten einer wabenartigen Struktur, die jenseits und diesseits des „Umschlags“gebietes nicht zu sehen war. Diese Struktur liefs sich um so längere Zeit erhalten, je geringer die Dampfspannung der

[1] Vgl. Agar-Agar, S. 158.
[2] Vgl. S. 141.
[3] Vgl. S. 139 u. ff.
[4] *Z. anorg. Chem.* **13**, **18**, **20**, **23** (1896—1900).
[5] *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 233—356.
[6] *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **2** (1819), 263.
[7] Verh. d. Nat.-Med. Vereins zu Heidelberg, N. F., **6** (1900), 287—348.

verwendeten Imbibitionsmittel war. Tränkte er ein Gel z. B. mit Chloroform-Olivenöl (in bestimmtem Verhältnis), so konnte er in vielen Fällen nach dem Verdampfen des Chloroforms eine prächtig „wabige“ Struktur feststellen, die sich lange Zeit erhielt. Aus zahlreichen Versuchen (auch mit anderen Imbibitionsmitteln), die grofsenteils in demselben Sinne verliefen, zog Bütschli den Schlufs, dafs das Kieselsäuregel eine Wabenstruktur besitze, die für gewöhnlich deshalb nicht sichtbar sei, weil die Wabenwände zu dünn (nach seiner Annahme bzw. Berechnung etwa 0.15 μ) wären, um mikroskopisch wahrnehmbar zu sein. Der „Umschlag“ soll nun seiner Ansicht nach dadurch hervorgerufen werden, dafs in diesem Augenblick das Gel sich mit Gas erfüllt, die Wabenwände aber, welche noch mit Imbibitionsflüssigkeit bekleidet sind, gegenüber der Gasphase (infolge ihrer gröfseren Dicke) sichtbar werden. Was wir als Wabenwand dann sehen, ist eine etwa 0.15 μ dicke Kieselgellamelle zuzüglich der sie beiderseits bekleidenden Flüssigkeitsschicht. Der Durchmesser einer Wabe beträgt nach Bütschli etwa 1 μ.

In Anlehnung an die Erfahrungen, welche wir auf ultramikroskopischem Wege über Kieselsäuregallerten gesammelt haben, wollen wir nunmehr an der Hand der von Zsigmondy[1] aufgestellten Theorie der „Umschlags“erscheinung zu der Bütschlischen Erklärung des „Umschlages“ Stellung nehmen.

Nach Zsigmondy würde ein Gel mit Wabenwänden und Waben, welche die von Bütschli angegebenen Dimensionen besitzen, auch im lufterfüllten (flüssigkeitsfreien) Zustande opak erscheinen müssen. Wabenwände von 0.15 μ Stärke und $^1/_2$—1 μ Länge (also von Dimensionen, die gegenüber den Amikronen der SiO_2-Sole als riesig anzusehen sind) würden nach ihm als Reflexionsflächen wirken und zahllose blendende Reflexe erzeugen, auch ohne bekleidende Flüssigkeitsschichten. Die von Bütschli beobachtete Wabenstruktur während des „Umschlages“ mufs daher ein sekundäres Phänomen sein, welches zunächst keinen Rückschlufs auf eine „wabige“ Struktur auch im nichtgetränkten Gel gestattet. Ein solcher Rückschlufs ist nun in der Tat nach dem ultramikroskopischen Befund überhaupt irrig.

Schon die ultramikroskopische Untersuchung der Gallerten lehrte, dafs wir es bei ihnen mit um vieles feineren Strukturverhältnissen zu tun haben, als Bütschli voraussetzte. Denken wir uns

[1] R. Zsigmondy, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 356—377.

nun alle jene optisch nachweisbaren feinen Heterogenitäten durch Verlust ihrer Wasserhüllen beim Eintrocknen auf ein sehr viel kleineres Volum als anfänglich zusammengedrängt, so kommen wir zu Strukturen von sehr beträchtlicher Feinheit. Einer solchen Struktur (oder einer noch feineren) des festen Kieselsäuregels entsprechen nun tatsächlich die ultramikroskopischen Bilder des „Umschlages", welche ich jetzt beschreiben will.

Der „Umschlag" im Spaltultramikroskop.

Es wurde schon bei Erwähnung der Bütschlischen Arbeiten darauf hingewiesen, dafs die „Umschlags"erscheinung durch die verschiedensten Imbibitionsmittel in gleicher Weise hervorgerufen werden kann. Stets erhält man im „Umschlags"gebiet ein porzellanweifses Gel. Zeigt ein Gel mit Wasser einen „Umschlag", so kann man sicher sein, dafs auch andere Flüssigkeiten beim Verdampfen aus der Gelsubstanz einen „Umschlag" schliefslich bewirken werden. Um die ultramikroskopischen Vorgänge und Veränderungen im „Umschlags"-gebiet gut untereinander vergleichen zu können und vor allem den einzelnen Versuch nicht allzu lange auszudehnen (wobei man meist wichtige Augenblicke verpafst, da man nicht ständig beobachten kann) bedient man sich zur Imbibition des Gels zweckmäfsig leichtflüchtiger Flüssigkeiten (wie beispielsweise des Benzols) und beobachtet dann ununterbrochen.

Bruchstücke eines gut gewaschenen Kieselgels, dessen „Umschlag" man zuvor geprüft hat, werden ausgewählt, wobei zu beachten ist, dafs dieselben mindestens zwei zueinander senkrechte, möglichst glatte und glasklare Flächen besitzen, durch deren eine der Lichtkegel ungehindert eintreten und durch deren andere man den optischen Dünnschnitt gut beobachten kann. Solche Stücke kittete ich mit Kupferamalgam auf einen Objektträger aus Messing. Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigten diese Präparate einen blassen Lichtkegel, der mehr oder weniger deutlich differenziert war. Die lichtschwachen Submikronen liefsen eine Heterogenität ihrer Anordnung erkennen, wie sie Siedentopf und Zsigmondy[1] an Rubingläsern mit Teilchen an der Grenze der Wahrnehmbarkeit bemerkten. Das Licht, welches diese Submikronen aussenden, ist linear polarisiert, wovon eine Drehung des Nikols überzeugt; das teilweise Er-

[1] H. Siedentopf und R. Zsigmondy, *Ann. Phys.* [4] **10** (1903), 1—39.

löschen der Teilchen spricht auch hier wieder für die Feinheit der Heterogenität.[1] Über die Natur der Submikronen des Lichtkegels im ungetränkten Gel läfst sich schwer Bestimmtes äufsern. Nach Zsigmondy[2] können es dichtere oder weniger dichte Anhäufungen von SiO_2-Amikronen sein in einem nahezu homogenen Gemisch von Luft und Kieselsäure, vielleicht auch etwas gröfsere Hohlräume oder SiO_2-Kriställchen, ja endlich auch Verunreinigungen. Eine Entscheidung hierüber ist nicht dringlich, da, wie wir gleich sehen werden, die „Umschlags"erscheinung von dem Vorhandensein dieser Heterogenitäten im allgemeinen nicht sehr berührt wird.

Ein über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknetes Gel der Kieselsäure zeigte nach der Entnahme aus dem Exsikkator unter dem Spaltultramikroskop einen nur in geringem Mafse differenzierten blassen Lichtkegel (Bogenlicht!). Das Gel wurde hierauf in den Dampfraum von Benzol überführt und schliefslich völlig mit Benzol durchtränkt. Im Ultramikroskop liefs es jetzt nur mehr einen gänzlich homogenen, sehr matten Lichtkegel erkennen. Allmählich wurde der Lichtkegel um ein weniges deutlicher, ohne jedoch irgendwelche Heterogenität aufzuweisen. Plötzlich tauchten Submikronen auf, die von Sekunde zu Sekunde immer zahlreicher wurden, bis endlich der Raum des Lichtkegels von Teilchen dichtest erfüllt war. Die Helligkeit hatte sich inzwischen dermafsen gesteigert, dafs es fast unerträglich wurde, längere Zeit zu beobachten. Die diffuse Lichtfülle im ganzen Gesichtsfeld war zeitweise so grofs, dafs der Lichtkegel nahezu in dieser allgemeinen Helligkeit verschwand. Nach dem Abblassen der Helligkeit konnte man nun etwas sehr Merkwürdiges beobachten: Mit dem weiteren Verdampfen des Benzols wechselten die Teilchen fortwährend ihre Konturen. Viele zerteilten sich in mehrere Submikronen, die nach und nach ganz verschwanden. An anderen Stellen wieder erschienen neue Heterogenitäten, bis im Verlaufe der Zeit die Veränderungen unmerklich wurden. Der Lichtkegel zeigte eine gleichmäfsige, „ruhige" Differenziertheit, die sich erst nach erneutem Trocknen des Gels über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum verlor. Die jetzt wieder sichtbare geringe und äufserst feine Heterogenität wich in ihrem Charakter von den im „Umschlag" bemerkten groben (teilweise mikroskopischen) Heterogenitäten so sehr ab, dafs man kaum eine Beziehung zwischen beiden Arten herstellen konnte.

---

[1] Vgl. S. 140 u. 141 und R. Zsigmondy, Z. E. d. K., S. 91—92.

[2] R. Zsigmondy, l. c.

Wenn auch der ultramikroskopische Verlauf des „Umschlags“ bei allen von mir untersuchten Gels derselbe war, so zeigte doch manches Gel seine zwar das Gesamtbild nicht berührenden, aber doch interessanten Besonderheiten. Bei ein oder zwei Gelstücken trat nach der Imbibition mit Benzol sofort eine ganz grobe Heterogenität hervor, die auf gröfsere, lufterfüllte und bei der Imbibition nicht getränkte Hohlräume schliefsen liefs. Diese wurden natürlich infolge ihres Brechungsunterschiedes gegenüber dem Kieselsäure-Benzolgemisch sofort sichtbar beim Eindringen des Benzols.

Ein anderes Gelstück zeigte im Höhepunkt des „Umschlags“ eine so blendende Helligkeit, dafs der Lichtkegel ganz verschwand und jede Differenziertheit unterdrückt wurde.

Es versteht sich von selbst, dafs alle die beschriebenen Erscheinungen (wie Lichtfülle, Wechsel der Bilder usw.) dem „Umschlage“ angehören. Die grobe Heterogenität trat im Gel erst auf mit der makroskopischen Trübung, die Lichtfülle erreichte ihr Maximum mit dem Opakwerden des Gels, der Wechsel der Bilder ging Hand in Hand mit dem allmählichen Verschwinden der Trübung.

Eine Erklärung für alle diese interessanten Vorgänge hat neuerdings Zsigmondy[1] gegeben.

Im trockenen Zustand ist das Gel zu betrachten als ein Kieselsäure-Luftgemisch, welches deshalb fast optisch leer erscheint, weil seine unzählbaren Hohlräume (Kanäle) grofsenteils amikroskopisch sind. Tränken wir das Gel völlig mit Benzol, so haben wir nunmehr ein Benzol-Kieselsäuregemisch, welches noch weniger irgendwelche Heterogenität erkennen läfst. Der Brechungsindex der amikroskopischen Mischung Kieselsäure-Benzol liegt zwischen dem des Benzols und der Kieselsäure.[2] Beim Eintrocknen des Benzols tritt ein Moment ein, wo sich Tausende von Gasbläschen im Innern des Gels entwickeln, „die sich in dem Mafse, als Benzol verdampft, ausbreiten und die amikroskopischen Kanäle der Nachbarschaft ausfüllen mit Benzoldampf“. Es entsteht also schliefslich ein ultramikroskopisches Gemisch Gas-Kieselsäure, welches gegenüber dem umgebenden Gemisch Benzol-Kieselsäure einen Brechungsunterschied besitzt. Das Gas-Kieselsäuregemisch zerstreut daher Licht und bei hinreichender Gröfse der Gasbläschen wird man zahllose Submikronen dieses Gas-Kieselsäuregemisches wahrnehmen können. Die

[1] R. Zsigmondy, l. c.

[2] Brewster, l. c. S. 283.

von Bütschli im Umschlag beobachtete Wabenstruktur des Kieselsäuregels[1] erklärt sich ungezwungen, wenn man mit Zsigmondy annimmt, dafs die Wände der Waben aus dem Gemisch Benzol-Kieselsäure, der Wabeninhalt aus dem Gas-Kieselsäuregemisch bestehen. — Mit dem Verdampfen des Benzols verliert sich naturgemäfs allmählich die künstlich hervorgerufene gröbere Heterogenität.

Ich möchte hier noch eine Beobachtung mitteilen, die vielleicht Aufschlufs über den Ort geben kann, an welchem die Gasbläschen im Innern des SiO_2-Gels zuerst entstehen. Bei einem der von mir ultramikroskopisch geprüften Gelstücke konnte ich nämlich mehrfach nachweisen, dafs die Heterogenität des trockenen Gels in einem gewissen Zusammenhange mit der Heterogenität des „Umschlags" stand. Durch ein Okularnetz fixierte ich einige Submikronen des über konzentrierter H_2SO_4 im Vakuum getrockneten SiO_2-Gels und bemerkte im Benzogel das Auftreten der einzelnen Gasbläschen (Gas-Kieselsäuregemisch) an dem Orte dieser Submikronen. Wenn man annimmt,[2] dafs die Submikronen des trockenen Gels gröfsere Hohlräumchen oder weniger dichte Anhäufungen von Amikronen darstellen, so ist es erklärlich, dafs an diesen Stellen die Gasbläschen vorzugsweise und zuerst auftreten können, eine Erklärung, für die der ultramikroskopische Befund ja auch zu sprechen scheint.

Den Wechsel der Helligkeit während des „Umschlags" habe ich durch photographische Aufnahmen zu erläutern versucht, die auf beiliegender Tafel zu finden sind. Es ist mir bis jetzt nicht möglich gewesen, auch die Differenziertheit des Gels bildlich zu fixieren, einmal, weil sie während des „Umschlags" einem allzugrofsen Wechsel unterworfen ist und ein stärkeres Beobachtungssystem[3] Momentaufnahmen ausschliefst (vgl. die Expositionszeiten!), dann aber auch deshalb, weil die Heterogenität des trockenen Gels aufserordentlich blafs und verhältnismäfsig kontrastlos ist. Die Photographieen können also nur die Helligkeitswerte der einzelnen Phasen vor, während und nach dem „Umschlag" geben:

Fig. 9 Tafel II: Lichtkegel im trockenen (konzentrierte H_2SO_4, Vakuum) Gel. Dauer der Belichtung: 10 Minuten, Obj. C, Kompens. Ok. 8;

---

[1] Vgl. van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* **18**, 101.

[2] l. c., R. Zsigmondy.

[3] Nur ein solches vermag den Wechsel der Bilder bei subjektiver Betrachtung zu veranschaulichen.

Fig. 10: „Umschlag“ (Benzogel). Dauer der Belichtung: eine Minute!

Fig. 11: Nachperiode. Dauer der Belichtung: $5^1/_2$ Minuten.

Es handelt sich in allen drei Fällen stets um dieselbe Stelle des Präparats. Zu den drei Aufnahmen verwendete ich, wie angegeben, Objektiv C, Kompens. Ok. 8.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen können wir zusammenfassend entnehmen, dafs die Struktur der festen SiO_2-Gele eine bei weitem feinere ist, als Bütschli annahm. Die „Wabenstruktur“, welche Bütschli im „Umschlag“ bemerkte und welche er durch Imbibition des Gels mit mehr oder weniger verdünnten schwerflüchtigen Flüssigkeiten[1] auch längere Zeit konservierte, ist eine scheinbare und vorübergehende Struktur des Kieselsäuregels.

Allgemeine Zusammenfassung.

I. Die heterogene Beschaffenheit, welche die Gallerten geringerer Konzentration von Gelatine, Agar-Agar und Kieselsäure bereits im Spaltultramikroskop zeigen, wurde durch das Studium der Gelatinierungsvorgänge usw. auf ihre Entstehungsweise aus den unter bestimmten Bedingungen optisch homogenen Lösungen dieser Stoffe geprüft. Verwendet wurde zu dieser Untersuchung das Kardioidultramikroskop. Die Ergebnisse waren folgende:

1. Der Gelatinierungsvorgang, welcher zur Bildung der sichtbaren Gallertelemente führt, verlief bei den drei genannten Stoffen kongruent.

2. Die Gelatinierung hat Ähnlichkeiten ebensowohl mit einer Entmischung[2] wie mit einer Kristallisation.[2] Das ultramikroskopische Bild der erstarrten Gallerte läfst eine Art Kristallisation neben (Teilchenaggregation) vermuten, während die typischen Erstarrungserscheinungen für eine Art Entmischung sprechen.

3. Der ultramikroskopische Verlauf der Flockungsvorgänge bei alternden schwachkonzentrierten Gelatinelösungen zeigte zunächst das „Gröfserwerden“ der Submikronen bis zu den Gallertelementen, welche sich schliefslich zu Flocken vereinigten. Die grofsenteils mikroskopische Natur der Gallertelemente wurde bei diesen Untersuchungen besonders deutlich.

4. Die Masse der Gallerten (bzw. Gallertflocken) von Gelatine, Agar-Agar und Kieselsäure ist differenziert in ultramikroskopische

---

[1] Vgl. S. 163—164.

[2] Vgl. S. 145—146.

und vornehmlich mikroskopische Elemente, die in ihrer Gröfsenordnung beiderseits nahe der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskops liegen. Die Gallertstruktur hat ein körniges Aussehen.

5. Die sichtbaren Gallertelemente beugen linear polarisiertes Licht ab, wovon man sich durch Drehen des Nikols überzeugt (Spaltultramikroskop). Diese Tatsache deutet auf eine noch feinere Heterogenität innerhalb der Gallertelemente selbst hin und läfst sie als Anhäufungen von Amikronen und kleineren Submikronen erscheinen. Dafür spricht auch das „Flimmern", welches in der schon matt differenzierten Gallerte während der Erstarrungszunahme auftritt und auf oszillierende Amikronen und kleinere Submikronen innerhalb und aufserhalb der in Bildung begriffenen Gallertelemente hindeutet, die selbst fort und fort durch weitere Teilchenaggregation (Vereinigung von Amikronen und Submikronen) deutlicher werden.

6. Mit fortschreitender Erhöhung der Konzentration der gallertbildenden Stoffe nimmt die optische Heterogenität der Gallerten ab; hochkonzentrierte Gallerten erscheinen homogen. Sie sind es jedoch nicht, wie (neben der Polarisation des Lichtkegels) die nach Bütschli aus ihnen hervorgerufenen und im Kardioidultramikroskop betrachteten Strukturen zeigen: Die Versuche 1 und 2 (S. 158) beweisen, dafs solche Strukturen sich auf der Basis einer schon vorhandenen Heterogenität entwickeln, die identisch erscheint mit der in verdünnteren (unveränderten) Gallerten direkt nachgewiesenen optischen Heterogenität.

7. Die „Wabenstruktur", welche Bütschli im gewöhnlichen Mikroskop beobachtete, läfst verschiedene Deutungen zu. Sie ist wohl keine Struktur, welche der unveränderten Gallerte eigen sein dürfte (vgl. z. B. den Gelatinierungsverlauf usw.).

8. Die Struktur der Gallerten (Gelatine, Agar-Agar, Kieselsäure) ist gemäfs 5. eine sehr viel feinere, als die Bütschlische Wabentheorie behauptet.[1]

II. Es wurden mittels des Spaltultramikroskops hochkonzentrierte, feste SiO_2-Gele auf ihre Struktur, besonders während des „Umschlags", geprüft. Die Untersuchung ergab, dafs die Struktur der festen Gele der Kieselsäure eine aufserordentlich feine und grofsenteils amikroskopische ist. Die von Bütschli im „Umschlag" bemerkten „Wabenstrukturen" sind scheinbare und vorübergehende

[1] Vgl. auch S. 156.

Strukturen, welche, künstlich hervorgerufen, nicht das wahre Wesen der SiO_2-Gelstruktur ausmachen.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen auf Anregung von Herrn Prof. ZSIGMONDY, und zwar in dem von ihm selbst geleiteten Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. Während der Dauer der Untersuchungen hatte ich mich der steten Hilfsbereitschaft von Herrn Prof. ZSIGMONDY zu erfreuen, dem ich namentlich für die Einführung in das Studium ultramikroskopischer Objekte und für Hinweise, welche die Deutung derartiger Beobachtungen betreffen, grofsen Dank schulde. Eine wesentliche Förderung erfuhr auch meine Arbeit durch die ganz ausgezeichneten Hilfsmittel des genannten Instituts.

Tafelerklärung.

Fig. 1: Beginn der Flockung in einer alternden $^1/_2$ %igen Gelatinelösung. Das Gesichtsfeld ist erfüllt von blassen (differenzierten) Flocken und Flöckchen. Die Differenziertheit ist photographisch nicht deutlich wiederzugeben (S. 147—148), bei direkter Beobachtung jedoch ohne weiteres erkennbar (vgl. auch Textfig. 1, 2 S. 150). Die sehr hellen, von Beugungskreisen umgebenen Punkte sind Fremdkörperchen, von denen abzusehen ist (S. 148). Kardioidultramikroskop. Apochromat 3 mm, Kompens. Ok. 8, Vergr. 440-fach.

Fig. 2: Gegen Fig. 1 deutlicher Fortschritt in der Flockung: Flocken optisch dichter (bei direkter Beobachtung auch besser differenziert, wie in 1.). Vergr. 440-fach. Kardioidultramikroskop.

Fig. 3: 1 %ige Gelatinegallerte, körnige Struktur leicht erkennbar. Die Gallerte ist nicht vorbehandelt worden, sondern unverändert. Von den hellen, fleckigen Stellen ist wieder abzusehen („optische Verunreinigung"). Apochr. 3 mm, Komp. Ok. 18, Vergr. 750-fach. Kardioidultramikroskop.

Fig. 4: Kieselsäuregallerte, 1.6 %ig, körnige Struktur ähnlich 3. Vergr. 750-fach. Kardioidultramikroskop.

Fig. 5: 15 %ige Gelatinegallerte, durch absol. Alkohol geronnen. Schaumig-wabige Struktur. Gewöhnlicher Kondensor, Ölimmersion $^1/_{12}$, Komp. Ok. 18, Vergr. 1500-fach.

Fig. 6: 15 %ige Gelatinegallerte, durch 0.5 %ige Chromsäure geronnen. Schaumige Struktur. Ölimmersion $^1/_{12}$, Komp. Ok. 8, Vergr. 650-fach.

Fig. 7 u. 8: 15 %ige Gelatinegallerte, durch absol. Alkohol geronnen. Vergr. 750-fach. (Apochr. 3 mm, Komp. Ok. 18). Aufnahme Nr. 7 mit gewöhnlichem Kondensor, Aufnahme Nr. 8 mit Kardioidkondensor; die Aufnahmen sind von derselben Stelle des Präparates. Nr. 7 schaumige Struktur, Nr. 8 körnige Struktur (vgl. S. 155).

Fig. 9: Festes (glasiges) Kieselsäuregel, über konz. Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und im Spaltultramikroskop untersucht: zeigt nur schwachen Lichtkegel. Dauer der Belichtung: **10** Min. Obj. C, Komp. Ok. 8.

Fig. 10: Dasselbe Gel (gleiche Stelle des Präparates) im „Umschlag" (Benzogel), bedeutende Helligkeitszunahme des Lichtkegels (heterogene Beschaffenheit desselben photographisch nicht wiederzugeben, vgl. S. 168). Dauer der Belichtung: **1** Min.

Fig. 11: Dasselbe Gel in der Nachperiode, noch benzolhaltig; Dauer der Belichtung: $5^1/_2$ Min.

Göttingen, Institut f. anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1911.

Ein besonderer Fall des heterogenen Gleichgewichts.

Von

P. P. Fedotieff.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Und was man einst als spezielle Eigenschaften der Affinität bezeichnete, mufste nach und nach als eine nur innerhalb gewisser Grenzen gültige und von den Versuchsumständen im höchsten Grade abhängige Äufserung von gewissen Ursachen betrachtet werden, die, wenn uns noch unbekannt, doch sicherlich mit der alten Affinität wenig zu tun hatten. W. Meyerhoffer.

In meiner Abhandlung über die Reaktion der Kupferjodidbildung[2] erhielt ich bei gegebenen Temperaturen bestimmte Konzentrationen dieser Verbindung in wässerigen Lösungen. Diese Lösungen lassen sich als gesättigte Lösungen von Kupferjodid CuJ_2 betrachten. Bei Zugabe von Jodkalium zu denselben fällt CuJ aus. Betrachtet man die Lösung von CuJ_2 als die Lösung eines schwerlöslichen Salzes, so läfst sich die erwähnte Erscheinung durch die Löslichkeitserniedrigung infolge der Zugabe eines Salzes mit gemeinsamem Ion erklären. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man beim Zusatz einer gewissen Menge eines beliebigen Kupfersalzes. Die Löslichkeitserniedrigung wurde von W. C. Bray und Mac Kay[3] in einzelnen Fällen quantitativ verfolgt. Aus einem allgemeinen Gesichtspunkte liefs sich das Verhalten des Systems $CuJ + J \rightleftarrows CuJ_2$ verschiedenen Reaktionen gegenüber voraussehen. Man kann bei-

---

[1] Ins Deutsche übertragen von I. Pinsker-Berlin.

[2] *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **14** (1910), Lief. 1; *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 22.

[3] Bald nach dem Erscheinen meiner Abhandlung in der Zeitschr. für anorgan. Chem. erhielt ich von Herrn Bray aus Boston einen liebenswürdigen Brief, in dem er mir mitteilt, dafs er und Mac Kay sich vor zwei Jahren mit derselben Frage beschäftigten, den Bericht aber über ihre Versuche zu gleicher Zeit mit den meinigen drucken liefsen. Wir erhielten (wenn man die Temperaturen berücksichtigt) ähnliche Resultate. Siehe *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), 1207.

spielsweise ein heterogenes System realisieren, in welchem eine der Komponenten Kupferjodid ist. Läfst man nun auf irgend ein Kupfersalz ein Jodid eines anderen Metalls einwirken, so erhält man

$$CuX_2 + MeJ_2 = MeX_2 + CuJ + J.$$

Bei einer genügenden Menge der reagierenden Stoffe läfst sich dann eine entsprechend dem betreffenden Temperaturintervalle gesättigte Lösung mit fester Phase von der Zusammensetzung etwa MeX_2, MeJ_2, CuJ, J erhalten. Dieser Fall ist insofern interessant, als hier in der festen Phase vier Komponenten (darunter ein Haloid) vorhanden sind. Wir haben es hier mit den eigentümlichen reziproken Salzpaaren zu tun und zwar, wie es sich zeigen wird, von ganz besonderer Art. Bekanntlich wird bei den reziproken Salzpaaren das vollständige Gleichgewicht durch das Vorhandensein dreier Salze in fester Phase bestimmt. Sieht man im vorliegenden Falle das Jod auch als eine selbständige Komponente an, so wird noch eine Bedingung erfüllt, nämlich die, dafs die Konzentration des Jods konstant ist. Es bestehen hier gewisse Analogien mit dem von mir untersuchten Salzsystem des Ammoniak-Sodaprozesses.[1] Dort mufste man wegen der Dissoziation der Bikarbonate zur Erhaltung eindeutiger Resultate mit an CO_2 gesättigten Lösungen arbeiten, was zu der Bedingung führte: $P_{CO_2} + P_{H_2O} = 1$ Atmosphäre. In unserem Falle ist es wegen des Zerfalls des CuJ_2 bei Gegenwart von Wasser in CuJ und J notwendig, dafs die Lösung mit Jod gesättigt ist: $C_{J_2} = K$.

Die Wahl der Salze für die Untersuchung ist nicht einfach. In erster Linie müssen die leichtlöslichen Jodsalze ausgeschlossen werden, weil bei diesen infolge der Bildung verschiedener Komplexe bedeutende analytische Schwierigkeiten auftreten. Bei den Jodiden der Alkalimetalle z. B. ist aufser der Bildung von Polyjodiden in der Lösung noch die Möglichkeit vorhanden, dafs dieselben sich in fester Phase ausscheiden.[2] Es mufste also für unsere Untersuchungen ein möglichst schwerlösliches Jodid angewandt werden. Ich wählte das System:

$$Cu(NO_3)_2 + PbJ_2 = Pb(NO_3)_2 + CuJ + J.$$

Bleijodid hat eine geringe Löslichkeit; eine geringere noch als Kupferjodid. Die Löslichkeit der Nitrate ist sehr erheblich. Ein-

[1] *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **1** (1904), Heft 3—4, 281; *Zeitschr. phys. Chem.* **49** (1904), 162.

[2] Siehe *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 403.

fache Versuche ergeben mit Sicherheit, dafs obige Reaktion umkehrbar verläuft. Schüttelt man eine $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit PbJ_2, so läfst sich sofort ein starker Jodgeruch wahrnehmen. Sehr effektvoll ist aber der umgekehrte Prozefs. Man kann sich leicht überzeugen, dafs weder CuJ noch J einzeln auf Bleinitrat reagieren. Schüttelt man dagegen eine $Pb(NO_3)_2$-Lösung gleichzeitig mit CuJ und J, so läfst sich sofort eine reichliche Bildung des charakteristischen gelben PbJ_2-Niederschlages beobachten; die Lösung färbt sich allmählich durch das Kupfernitrat grün. Dieser Versuch kann zur Demonstration einer gegenseitigen Umsetzung unter Mitwirkung von CuJ_2 dienen. CuJ und J bilden bei Gegenwart von Wasser eine gewisse Menge CuJ_2, welches im statu nascendi mit $Pb(NO_3)_2$ eine doppelte Umsetzung erleidet.

Die Untersuchung des Gleichgewichts auf analytischem Wege.

Sehen wir einstweilen von dem besonderen Fall ab, der in dem Systeme vorliegt, nämlich die Unbeständigkeit des Kupferjodids, so haben wir den Typus einer doppelten Umsetzung, bei der neben zwei löslichen Salzen auf beiden Seiten der Gleichung je ein unlösliches Salz sich befindet. Eine solche ist die von KNÜPFFER[1] untersuchte Reaktion der Thalliumsalze und die von FINDLAY[2] behandelte Umsetzung des Jodnatriums mit schwefelsaurem Blei. Als historisches Beispiel soll die von vielen Forschern untersuchte Reaktion

$$BaSO_4 + K_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + K_2SO_4$$

angeführt werden.

Diese Reaktion spielt eine bedeutende Rolle in den Untersuchungen von C. GULDBERG und P. WAAGE[3] bei der Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes. Eine klassische Untersuchung dieser Reaktion verdankt man W. MEYERHOFFER.[4] Während KNÜPFFER und FINDLAY sich auf verdünnte Lösungen beschränkten, untersuchte MEYERHOFFER diese Reaktion im vollen Umfange vom Standpunkte des heterogenen Gleichgewichts, und zwar als ein System reziproker Salzpaare. Dieses ist bis jetzt das einzige Beispiel für die Behandlung dieser Art Reaktionen nach dem Gesichtspunkt der rezi-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **24** (1898), 259.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 409.

[3] Untersuchungen über chemische Affinitäten (OSTWALD, Klassiker).

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **53** (1905), 513, Über reziproke Salzpaare. Ein Problem der Affinitätslehre.

proken Salzpaare. Es ist wohl kaum notwendig die Bedeutung des Studiums konzentrierter Lösungen zu erörtern, bei denen die für verdünnte Lösungen abgeleiteten Gesetze nicht genau zutreffend sind.

Bei der Untersuchung der vorliegenden Reaktion entsteht zunächst die Frage, welches System bei gegebener Temperatur das stabile ist. Die üblichen Orientierungsmerkmale — thermochemische Daten und Löslichkeitsprodukte — sind nicht ganz zuverlässig. In letzter Linie kann diese Frage nur der Versuch entscheiden. Durch eine Reihe von Versuchen konnte ich feststellen, dafs bei 20° das System $Pb(NO_3)_2$, CuJ, J sich als stabil erweist. Es ist daher ein Gleichgewichtssystem mit fester Phase: $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2, CuJ, J und scheinbar auch ein solches mit der festen Phase: $Cu(NO_3)_2.6H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, CuJ, J möglich.

Für das systematische Studium der Reaktion mufste die Löslichkeit der Komponenten einzeln und kombiniert bekannt sein. Für den Nachweis der Umkehrbarkeit dieser Reaktion ist natürlich das Studium des divarianten Systems mit fester Phase: PbJ_2, CuJ, J am wichtigsten. Bei der verschwindend geringen Löslichkeit dieser Komponenten ist die Gleichgewichtskonstante $K = Cu^{..}/Pb^{..}$.

Bevor ich weitergehe, möchte ich die Versuchsanordnung kurz beschreiben. Die notwendigen Reagenzien waren reine Präparate zum Teil von KAHLBAUM, zum Teil Handelsprodukte. Das Bleinitrat mufste umkristallisiert werden. Das Kupfernitrat entsprach der Analyse nach der Formel $Cu(NO_3)_2.3H_2O$. Bei 25—26° findet bekanntlich folgende Umwandlung statt:

$$Cu(NO_3)_2.6H_2O \rightleftharpoons Cu(NO_3)_2.3H_2O + 3H_2O.$$

Für die Löslichkeitsbestimmung dieses Salzes einzeln und zusammen mit $Pb(NO_3)_2$ wurde das Präparat vorher in Hexahydrat übergeführt. Das Salz wurde unter mäfsigem Erwärmen in der berechneten Menge Wasser gelöst; beim raschen Abkühlen auf 13 bis 15° scheidet sich $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ ab (charakteristische Tafeln).

Die Lösungen mit den entsprechenden Salzen und fein gepulvertem Jod wurden in Flaschen mit gutschliefsenden Stopfen hineingetan. Über den Stopfen wurde eine Gummikappe gezogen, die auch einen Teil des Halses bedeckte, sodann mit einem Lappen umhüllt und mit einer Schnur so befestigt, dafs der Verschluſs durch das Stofsen des Flascheninhalts nicht gelockert werden konnte. Die Fläschchen wurden auf der Achse des Thermostaten befestigt, dessen Temperatur mit Hilfe eines Regulators auf 20° eingestellt war. Die

Dauer des Rotierens war je nach der festen Phase verschieden; bei den Lösungen mit PbJ_2, CuJ und J am Boden war sie ziemlich lange. Die analytische Untersuchung bestand in der Bestimmung des Kupfers und des Bleis. Beide Metalle lassen sich bequem elektrolytisch bestimmen. Das Kupfer schied sich aus schwefelsaurer Lösung (mit etwas HNO_3) auf einem Netzzylinder ab. Zur Verjagung des Jods wurden die Lösungen unter Zugabe von Salpetersäure eingedampft. Das Pb wurde vorher als $PbSO_4$ ausgefällt. Obwohl im Interesse des schnellen Arbeitens eine gleichzeitige Abscheidung von Cu und PbO_2 durch Elektrolyse der salpetersauren Lösungen sehr wünschenswert war, mufsten wir darauf verzichten. Man kann eine solche gleichzeitige elektrolytische Abscheidung zweier Metalle zwar durchführen, wenn die Konzentration der Lösungen stets die gleiche bleibt; doch wird dieselbe durchaus unzuverlässig, wenn, wie im vorliegenden Falle, die Verdünnungsverhältnisse sich fortgesetzt ändern. Es mufste daher das Blei in besonderen Proben bestimmt werden. Nach dem Entfernen des Jods wurden die Lösungen mit Salpetersäure angesäuert und die Abscheidung des PbO_2 in einer Classenschen Schale mit mattierter innerer Oberfläche bewerkstelligt. Am Tage wurde die Schale auf 55° erwärmt und mit einem Strom 0.3—0.5 Amp. (zum Schlufs etwas höher) elektrolysiert. Zur Abscheidung von 0.5 g Pb sind 3—4 Stunden ausreichend. Blieben die Lösungen über Nacht, so wurde die Schale nicht erwärmt und die Stromstärke betrug etwa 0.3 Amp. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Schale sorgfältig mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Elektrolyten gewaschen. Der PbO_2-Niederschlag haftet so fest, dafs man keine Verluste beim Auswaschen mit Wasser zu befürchten hat; auf jeden Fall wurden sämtliche Waschwässer in eine Porzellanschale hineingebracht. Bei Gegenwart von Kupfersalz im Elektrolyten ist eine partielle Abscheidung des Bleis an der Kathode ausgeschlossen. Die ausgewaschene Schale wurde 45 Minuten bei 200° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Es ist wiederholt festgestellt worden, dafs elektrolytisch gefälltes Superoxyd selbst bei andauerndem Trocknen bei obiger Temperatur etwas Wasser (auch Salpetersäure) zurückhält. Man benutzt daher beim Umrechnen auf Metall anstatt des theoretischen Faktors 0.866 einen etwas geringeren. Hierüber liegen verschiedene abweichende Angaben vor. A. Hollard[1]

[1] *Bull. Soc. chim. Paris* **29** (1903), 151; **31** (1904), 239. — Siehe auch A. Hollard und L. Bertiaux, Metallanalyse auf elektrochemischem Wege, 1906.

gibt auf Grund seiner Arbeiten den Wert 0.853 an; R. Smith, wie auch A. Fischer[1] — 0.861—0.864. Ich benutzte den Mittelwert 0.860.

Die Analysenproben wurden mit Hilfe der von mir auf Ausfluſs geeichten Pipetten von 10 ccm Inhalt entnommen. Bei konzentrierteren Lösungen wurden 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und von dieser Lösung 10—30 ccm gekommen. Diese Pipetten dienten auch zur Bestimmung des spezifischen Gewichts (das Gewicht von 10 ccm bei 20°). Letztere Bestimmungen sind bis auf die Einheit der dritten Dezimale genau, was für unseren Zweck vollkommen genügt.

Ich will zuerst die Löslichkeit der Komponenten in reinem Wasser anführen. Für $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ fand ich: in 1 l 945.8 g oder 5.04 Mol $Cu(NO_3)_2$; 1000 g H_2O lösen 1274 g oder 6.79 Mol $Cu(NO_3)_2$. Das spez. Gewicht der gesättigten Lösung beträgt 1.688. Für Bleinitrat ergab sich die Löslichkeit zu 504.1 g oder 1.52 Mol $Pb(NO_3)_2$ in 1 l; auf 1000 g Wasser 551.1 g oder 1.66 Mol. Das spez. Gewicht der gesättigten Lösung — 1.419.

Die Löslichkeit des CuJ_2 ergab sich aus meinen früheren Bestimmungen zu 19.37×10^{-3} Mol im Liter; die des Jods bei 20° — 0.2941 g oder 1.15×10^{-3} Mol in 1 l.

Für die Löslichkeit des PbJ_2 in Jodlösung fand ich eine erhebliche Zunahme. Nach den vorhandenen Angaben beträgt die Löslichkeit des PbJ_2 in reinem Wasser etwa 1.5×10^{-3} Mol in 1 l.[2] Ich ermittelte sie auf gewichtsanalytischem Wege zu 1.3×10^{-3}. Hingegen fand ich die Löslichkeit des PbJ_2 in gesättigter Jodlösung zu 2.16×10^{-3}. Diese Löslichkeitserhöhung läſst sich entweder auf die Bildung autokomplexer Bleiverbindungen oder auf die Bildung von $Pb^{\cdots\cdot}$-Ionen zurückführen. Weiter unten werde ich zeigen, daſs ein Grund zu der Annahme vorliegt, daſs es sich hier um die Reaktion

$$Pb^{\cdot\cdot} + J_2 \rightleftarrows Pb^{\cdots\cdot} + 2J'$$

handelt.

---

[1] A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, 1908, S. 174. F. Treadwell (Kurzes Lehrbuch für analytische Chemie, 5. Aufl., 1911) schlägt vor das Superoxyd durch schwaches Glühen in PbO überzuführen.

[2] D. Lichty, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **25** (1903), 469, fand durch direkte Löslichkeitsbestimmungen 1.49×10^{-3}. — C. v. Ende, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 159, gibt 1.58×10^{-3} bei 25.2° an. — W. Böttger, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 602, erhielt auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit den Wert 1.31×10^{-3}.

Was die Löslichkeit des Salzpaares mit gemeinsamem Ion anbetrifft, so möchte ich zunächst die Resultate meiner Bestimmungen für das Paar $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ anführen. Für dieses Paar hat die Anwesenheit oder die Abwesenheit des Jods in der Lösung keinen Einflufs auf die Löslichkeit. Da nun für die weitere Bestimmung der Metalle auf elektrolytischem Wege das vorherige Entfernen des Jods viel Zeit beansprucht, so bestimmte ich die Löslichkeit in reinem Wasser. In der folgenden Tabelle 1 ist die Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ in verschieden konzentrierten $Cu(NO_3)_2$-Lösungen angeführt. Die letzte Zeile bezieht sich auf eine an beiden Salzen gesättigte Lösung: am Boden $Pb(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2.6H_2O$.

Tabelle 1.

Nr.	Spez. Gew.	In 1 l der Lösung				In 1000 g Wasser			
		$Cu(NO_3)_2$		$Pb(NO_3)_2$		$Cu(NO_3)_2$		$Pb(NO_3)_2$	
		g	Mol	g	Mol	g	Mol	g	Mol
1	1.419	0.0	0.0	504.1	1.523	0.0	0.0	551.1	1.665
2	1.354	70.5	0.375	359.5	1.086	77.2	0.411	393.4	1.188
3	1.322	139.2	0.742	257.2	0.777	150.4	0.801	278.0	0.840
4	1.321	226.5	1.207	175.1	0.529	246.3	1.312	190.5	0.577
5	1.343	301.8	1.608	133.4	0.403	332.5	1.772	147.0	0.444
6	1.360	341.8	1.821	117.8	0.356	379.6	2.022	130.8	0.395
7	1.451	519.4	2.767	70.5	0.213	603.2	3.213	81.9	0.244
8	1.546	681.7	3.632	44.0	0.133	831.1	4.422	53.7	0.162
9	1.622	798.1	4.252	28.1	0.085	1002.9	5.343	35.3	0.106
10	1.700	943.2	5.028	17.2	0.052	1277.0	6.804	23.3	0.070

Mit steigender Konzentration von $Cu(NO_3)_2$ nimmt die Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ bedeutend ab. In der an beiden Salzen gesättigten Lösung ist die Konzentration des Kupfernitrats fast dieselbe wie in reinem Wasser; dagegen beträgt der Gehalt an $Pb(NO_3)_2$ nur 5.2×10^{-2} Mol im Liter.

Die Untersuchung der Lösung mit der festen Phase $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2, J ergab, dafs sich hier eine komplexe Verbindung bildet, deren Konzentration allerdings sehr gering ist. Ich will die Bestimmung für $Pb(NO_3)_2$ in Jodlösung und die für $Pb(NO_3)_2 + PbJ_2 + J$ parallel anführen.

	Gefunden für $Pb(NO_3)_2$		Gefunden für $Pb(NO_3)_2 + PbJ_2 + J$	
	spez. Gew.	g Pb im l	spez. Gew.	g Pb im l
	1.419	314.8	1.423	317.5
	1.419	315.1	1.422	316.8
	1.420	315.3	1.423	316.9
Mittel:	1.419	315.1	1.423	317.1

Der Bleigehalt in den letzten Lösungen übertrifft die Summe der einzelnen Löslichkeiten von $Pb(NO_3)_2$ und PbJ_2. In einer der Lösungen wurde auch der Jodgehalt bestimmt. 50 ccm der Lösung wurden zur Trocknung eingedampft und nach Ansäuern mit HNO_3 das Jod als AgJ gefällt. Die Analyse ergab 1.34 g oder 2.9×10^{-3} Mol PbJ_2 im Liter. Die Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ und PbJ_2 ist also etwas gestiegen. Ich nehme an, dafs die feste Phase normal bleibt. Beim Abkühlen der gesättigten (vom Rückstand abgegossenen) Lösung auf etwas unter 20° scheiden sich ziemlich grofse gut ausgebildete $Pb(NO_3)_2$-Kristalle und PbJ_2-Flitter aus.

Es war sehr wichtig, die Lösung mit der festen Phase — PbJ_2, CuJ, J — zu untersuchen, um festzustellen, dafs sich keine komplexen Verbindungen bilden. Die Versuche ergaben, dafs die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen tatsächlich abnimmt. Für CuJ_2 ist diese Abnahme unbeträchtlich: 1.91×10^{-2} anstatt 1.94×10^{-2}. Die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen ist bedeutend erniedrigt, so dafs die analytische Bestimmung ungenau wird. Bei der Elektrolyse von 100 ccm war auf der Platinscheibe nur ein äufserst geringer Anflug zu sehen. Die Löslichkeit ist um das Dreifache zurückgegangen.

Ich hatte ferner die Absicht, eine Lösung mit der festen Phase — $Cu(NO_3)_2.6H_2O$, CuJ, J — zu untersuchen; hierbei trat eine ganz unerwartete Erscheinung auf, die meine Aufmerksamkeit längere Zeit nach einer anderen Richtung lenkte. Erst nach einer Reihe von Versuchen gelang es mir, hierüber Klarheit zu gewinnen. Schüttelt man eine $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit CuJ und J, so stellt sich ein Gleichgewicht ein

$$Cu^{\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + J.$$

Wir können von der Löslichkeit von CuJ_2 in $Cu(NO_3)_2$-Lösungen sprechen; in der festen Phase befinden sich die Zerfallsprodukte des CuJ_2. Wenn wir aber zum Grenzfall übergehen, d. h. zu der gesättigten $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ am Boden, und derselben CuJ und J zusetzen, so werden wir, falls CuJ im Überschufs vorhanden ist, ein sukzessives und ziemlich rasches Verschwinden der Kristalle des Kupfersalzes beobachten. Ist wenig CuJ zugesetzt, so verschwindet es und es bleibt an seiner Stelle ein dunkler Niederschlag zurück. Ferner läfst sich beim Herausnehmen des Stopfens aus dem Fläschchen ein gewisser Druck konstatieren und ein Geruch nach Stickoxyden wahrnehmen. Setzt man zu der an

$Cu(NO_3)_2$ gesättigten Lösung CuJ ohne J, so tritt dieselbe Erscheinung auf: man beobachtet sofort eine Gasentwickelung. Es liegt also der Fall reziproker Salzpaare oder der doppelten Umsetzung von Salzen eines und desselben Metalls vor. Angenommen irgendein Metall Me ist fähig Ionen $Me^{\cdot}$ und $Me^{\cdot\cdot}$ zu liefern, so ist auch, falls stabile Verbindungen der beiden Formen mit zwei Halogenen X und Y denkbar sind, das Gleichgewichtssystem

$$MeX_2 + 2\,MeY \rightleftarrows MeY_2 + 2\,MeX$$

möglich.

Ist in einem gegebenen Temperaturintervall das Paar $MeX_2 + MY$ stabil, so sind Gleichgewichte mit folgenden Triaden in der festen Phase möglich: 1. MeX_2, MeY, MeY_2, 2. MeX_2, MeY, MeX.

Als Beispiel kann das Quecksilber dienen, bei dem Nitrate und Haloide beider Formen bekannt sind. Hier kann ein doppelter Austausch eintreten:

$$2\,HgNO_3 + HgCl_2 \rightleftarrows Hg(NO_3)_2 + 2\,HgCl.$$

Dieses trifft auch bei den Kupfersalzen zu, bei denen folgende Reaktion reziproker Salzpaare möglich ist:

$$CuCl_2 + 2\,CuBr \rightleftarrows CuBr_2 + 2\,CuCl.$$

Die Gleichgewichtskonstante dieses Systems wäre wegen der geringen Löslichkeit der Oxydulsalze (und der Abwesenheit komplexer Verbindungen)

$$K = Br'/Cl'.$$

Reaktionen dieser Art wurden bis jetzt vom Standpunkte der Elektrochemie[1] aus untersucht; sie sind aber nicht minder interessant als heterogene Gleichgewichtssysteme. Die Schwierigkeiten bei der Untersuchung derartiger Reaktionen hängen von der relativen Instabilität einiger Komponenten und der Bildung komplexer Verbindungen ab. Betrachten wir zuletzt die folgende Reaktion mit Beteiligung von CuJ:

$$CuCl_2 + 2\,CuJ \rightleftarrows CuJ_2 + 2\,CuCl \rightleftarrows CuJ + J + 2\,CuCl.$$

In diesem System sind nur drei Salze stabil; CuJ_2 in fester Phase existiert nicht. Die Reaktion verläuft von links nach rechts unter

[1] Ich verweise auf die umfangreiche Literatur über die Potentiale der Metalle mit verschiedenen Oxydationsstufen.

Abscheidung von Jod; man kann sich davon leicht überzeugen, indem man zu einer konzentrierten $CuCl_2$-Lösung CuJ hinzufügt: es tritt sofort ein Jodgeruch auf. Schüttelt man dagegen die unlöslichen Salze CuJ und CuCl mit Wasser und Jod, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung von $CuCl_2$. Obige Reaktion ist eigentlich nichts anderes als das von mir bereits untersuchte Gleichgewichtssystem:

$$Cu'' + J' \rightleftarrows Cu' + J.$$

Die Erfahrung zeigt, dafs das Salzpaar $CuCl_2$ und CuJ instabil sind und in fester Phase nicht existieren können. Nachdem ich nun die eben erwähnte Reaktion im wesentlichen charakterisiert habe, möchte ich noch hinzufügen, dafs sie in Wirklichkeit etwas komplizierter ist.

Ich gehe jetzt zu dem eigentlichen Gegenstand der Untersuchung über. Bei Einwirkung von Kupfernitrat auf Kupferjodür mufste sich Kupferjodid (welches in CuJ und J zerfällt) und Kupfernitratoxydul bilden; letzteres kann nur in geringer Menge in Lösung existieren. Das Salzpaar $Cu(NO_3)_2$ und CuJ, welches keine gemeinsamen Ionen besitzt, ist instabil und kann in fester Phase nicht existieren. Die Gegenwart oder Abwesenheit von Jod ist hier ohne Belang, weil bereits durch die Einwirkung der Salze aufeinander Jod frei wird. Solange $Cu(NO_3)_2$ nur in Lösung vorhanden ist, erweist sich Cu + J als Zerfallsprodukte des CuJ_2. Wenn aber $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ in fester Phase neben CuJ sich befindet, so geht es mit Kupferjodür als solches eine Reaktion ein. Die Reaktion verläuft irreversibel unter Abscheidung von Jod und Entwickelung vc. Stickoxyden, wobei sich basisches Salz bildet

$$Cu(NO_3)_2 + 2\,CuJ \longrightarrow J_2 + \text{Stickoxyde} + \text{basisches Salz}.$$

In welchem Grade dieses System instabil ist, läfst sich nach der folgenden von mir beobachteten Erscheinung beurteilen. In eines der Fläschchen, das gesättigte Lösung und Kristalle $Cu(NO_3)_2.6H_2O$ enthielt, gab ich einen grofsen Überschufs von CuJ (und Jod) und befestigte es auf der Achse des Thermostaten. Nach einer relativ kurzen Zeit zersprang das ziemlich starke Fläschchen unter Wasser mit intensiver Detonation.

Aus der obigen Darlegung geht deutlich hervor, dafs das Gleichgewichtssystem mit der festen Phase $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2.6H_2O$, CuJ, J, das ich als möglich diskutierte, in Wahrheit unrealisierbar ist. Wenn

CuJ_2 in fester Phase existieren könnte, so wäre eine gesättigte Lösung mit drei Salzen am Boden möglich; dann aber hätten wir es hier nicht mit einem besonderen Fall zu tun, sondern mit dem gewöhnlichen Typus der reziproken Salzpaare.

Es existiert also nur das System mit der festen Phase $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2, CuJ, J; ein typisches Beispiel einer inkongruent gesättigten Lösung; unter den Komponenten der festen Phase befinden sich die Zerfallsprodukte des Kupferjodids, in der Lösung ist Kupfernitrat in überwiegender Menge. Die Komponenten der festen Phase lassen sich leicht mit bloſsem Auge unterscheiden: man sieht $Pb(NO_3)_2$-Kriställchen, dunkle Jodkörnchen, gelbe PbJ_2-Partikelchen und einen weifsen (in Lösung etwas grau scheinenden) CuJ-Niederschlag, welcher beim ruhigen Stehen des Fläschchens sich ganz oben ansammelt. Die Ermittelung des Punktes des vollständigen Gleichgewichtes erfordert viel Zeit. Das Gleichgewicht stellt sich sehr langsam ein. Zu dieser gesättigten Lösung kann man von der Seite dreier divarianter Systeme gelangen: 1. feste Phase — PbJ_2, CuJ, J; 2. feste Phase — $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2, J und 3. feste Phase — $Pb(NO_3)_2$, CuJ, J; in allen diesen drei Fällen hat die flüssige Phase einen wechselnden Gehalt an $Pb(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$. Durch Vorversuche habe ich festgestellt, daſs, wenn man zu einer an Bleinitrat gesättigten Kupfernitratlösung — nicht unter Nr. 5 Tabelle 1 — Cu + J hinzusetzt, sich PbJ_2 bildet; d. h. wir befinden uns noch im Gebiete des divarianten Systems Nr. 2. Gibt man zu der Lösung unter Nr. 6 Tabelle 1 PbJ_2 zu, dann bildet sich CuJ; wir befinden uns im Gebiete des divarianten Systems Nr. 3. Entsprechend diesen Tatsachen ging ich bei den endgültigen Bestimmungen von zwei Lösungen aus: Die erste vom spez. Gew. 1.340 lieſs ich mit CuJ und J schütteln; die andere vom spez. Gew. 1.360 schüttelte ich mit PbJ_2 und J. In der ersten nahm der Gehalt an Kupfer zu, und der Gehalt an Blei allmählich ab; in der zweiten — umgekehrt. Beide Lösungen näherten sich allmählich einander. Zur Orientierung kann die Änderung des spezifischen Gewichtes dienen: im ersten Falle nimmt es allmählich zu, im zweiten — ab, indem es dem Grenzwert 1.350 zustrebt. Die weiter auseinander liegenden Lösungen brauchen zur gegenseitigen Annäherung viel Zeit. Man muſs von Zeit zu Zeit die Lösung von dem Rückstand abgieſsen und von neuem feste Reagenzien zugeben. Selbst die so benachbarten Lösungen, wie die obigen, muſste man zur genügenden Annäherung 2—3 Wochen ununterbrochen schütteln. Die Zusammen-

setzung der Lösung ist weiter unten in Tabelle 2 unter Nr. 1 angegeben.

Der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung — die Festsetzung der Umkehrbarkeit der Reaktion

$$Cu(NO_3)_2 + PbJ_2 \rightleftarrows Pb(NO_3)_2 + CuJ + J$$

konnte nur durch das systematische Studium des divarianten Systems mit fester Phase PbJ_2, CuJ, J und Lösungen mit veränderlicher Konzentration von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ erreicht werden. Einzelne Punkte dieser Kurve kann man erhalten, wenn man 1. $Cu(NO_3)_2$-Lösungen mit PbJ_2 und Jod zusammenschüttelt; 2. $Pb(NO_3)_2$-Lösungen mit CuJ und J schüttelt; 3. gemischte Lösungen von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ zusammen mit PbJ_2, CuJ und Jod schüttelt. Zur Erzielung des Gleichgewichts von oben benutzte ich reine $Cu(NO_3)_2$-Lösungen, die ich mit PbJ_2 und Jod schütteln liefs. Für das Gleichgewicht von unten wurden gemischte Lösungen angewandt, deren Konzentrationen durch Vorversuche festgestellt wurden. Wie unten gezeigt wird, ist die Gleichgewichtslinie sehr weit entfernt von den reinen $Pb(NO_3)_2$-Lösungen. Für die Reaktion wäre zuviel Zeit erforderlich. Auf die Langsamkeit der Reaktion ist noch folgender von mir beobachteter Umstand von Einfluſs. Wenn in der Lösung $Pb(NO_3)_2$ überwiegt, ist zu seiner Überführung in PbJ_2 viel CuJ und J erforderlich; man muſs die Lösung mehrmals von dem Rückstand abgieſsen und neue Reagenzien hinzufügen. War das Jod nicht ganz fein gepulvert, so bedecken sich die Jodpartikelchen mit einem Anflug von PbJ_2, welches durch die Einwirkung von $(PbNO_3)_2$ auf das in der Nähe der Jodoberfläche entstandene CuJ_2 gebildet

Tabelle 2.

Nr.	Spez. Gew.	In 1 Liter Lösung				In 1000 g H_2O				$\Sigma(NO_3)_2$	$\frac{\Sigma Cu}{\Sigma Pb}$
		$Cu(NO_3)_2$		$Pb(NO_3)_2$		$Cu(NO_3)_2$		$Pb(NO_3)_2$			
		g	Mol.	g	Mol.	g	Mol.	g	Mol		
1	1.350	313.4	1.670	129.7	0.392	345.6	1.841	143.0	0.430	2.062	4.3
2	1.301	293.9	1.566	89.4	0.270	320.3	1.706	97.4	0.294	1.836	5.8
3	1.256	270.0	1.438	57.2	0.173	290.8	1.549	61.6	0.186	1.611	8.3
4	1.238	256.8	1.368	45.7	0.138	274.6	1.463	48.9	0.147	1.506	9.9
5	1.188	215.5	1.148	22.7	0.068	227.0	1.209	23.9	0.072	1.216	16.9
6	1.155	182.3	0.971	12.6	0.038	190.0	1.012	13.1	0.039	1.009	25.5
7	1.118	143.6	0.765	6.3	0 019	148.4	0.791	6.5	0.019	0.784	40.3
8	1.078	93.8	0.500	2.2	0.0067	95.5	0.509	2.24	0.0067	0.507	74.5

wird. Dieses Häutchen verhindert den weiteren Verlauf der Reaktion. Das Jod mufs daher fein zerrieben und von Zeit zu Zeit durch neue Portionen ersetzt werden. Für das Erreichen des Gleichgewichtes von der Seite der reinen Kupfernitratlösung und der nicht sehr weit von der Gleichgewichtslinie entfernten gemischten Lösungen sind 7—10 Tage nötig. In der vorstehenden Tabelle 2 bezieht sich Nr. 1 auf den Punkt des vollständigen Gleichgewichtes, Nr. 2, 3 und 5 auf das Gleichgewicht von unten, Nr. 7 von oben, Nr. 4, 6 und 8 von beiden Seiten.

In der vorletzten Kolonne der Tabelle ist die Gesamtkonzentration der untersuchten Lösungen $\Sigma(NO_3)_2 = \Sigma Cu + \Sigma Pb$ in Mol auf 1 l wiedergegeben. In der letzten Kolonne ist das Verhältnis

$$\frac{Cu(NO_3)_2}{Pb(NO_3)_2} = \frac{\Sigma uC}{\Sigma Pb} = K \text{ angeführt.}$$

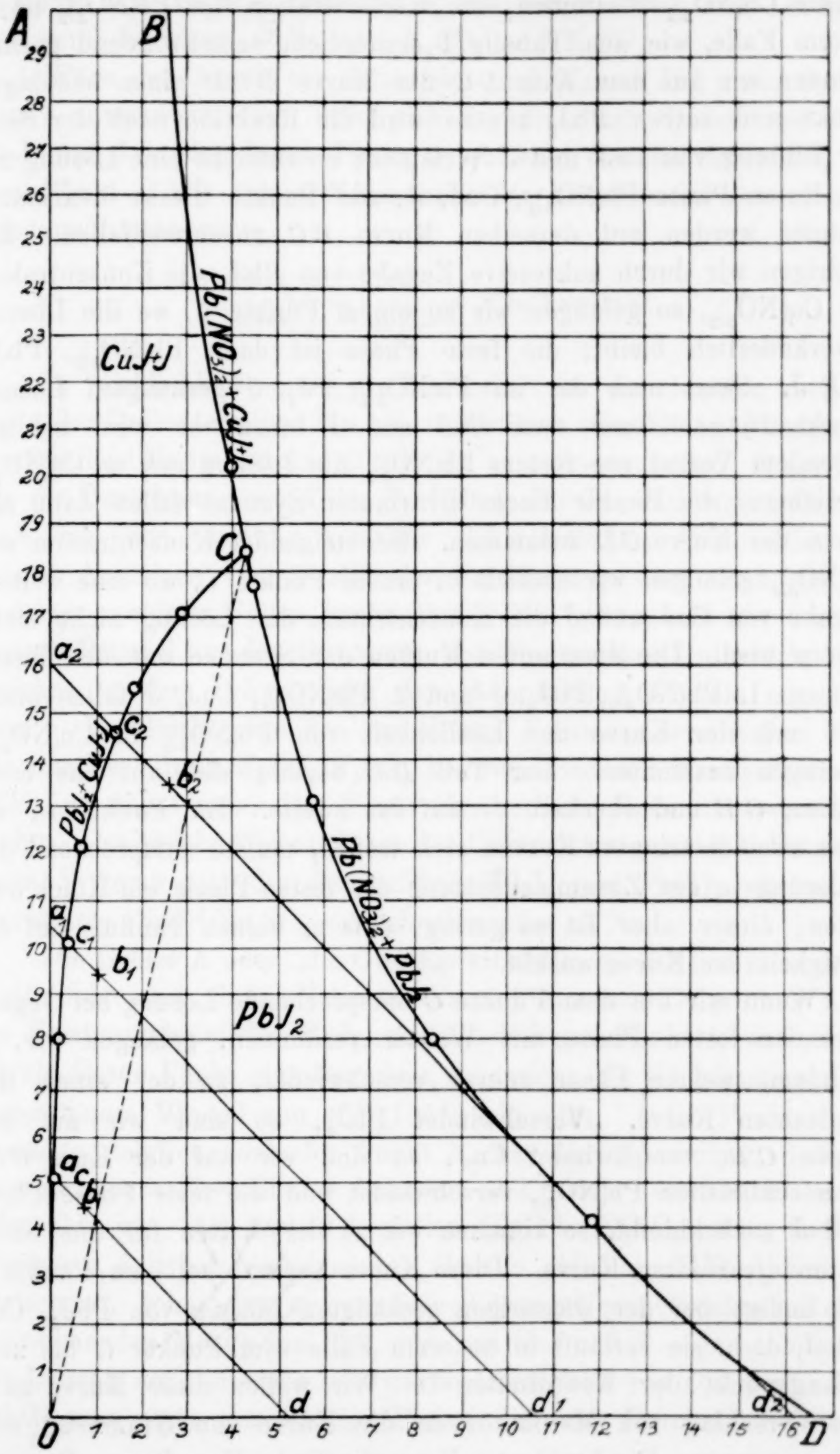
Man sieht, dafs von einer Konstanz des Wertes K gar keine Rede sein kann. Mit abnehmender Gesamtkonzentration $\Sigma(NO_3)_2$ nimmt K rasch zu. Auf diesen Punkt werde ich weiter unten zurückkommen.

Wenn man die Lösung Nr. 1, die dem vollständigen Gleichgewicht entspricht, von der festen Phase abgiefst, mit ein wenig Wasser verdünnt und darauf mit CuJ und J schüttelt, so beobachtet man eine Bildung von PbJ_2. In dieser Weise, nämlich durch allmähliches Verdünnen mit Wasser und Schütteln mit überschüssigem Kupferjodür und Jod, wurden die Lösungen Nr. 2, 3 und 5 erhalten. Bezüglich Nr. 2 mufs ich bemerken, dafs die Reaktion eine verhältnismäfsig kurze Zeit — $2^1/_2$ Tage — dauerte; es ist möglich, dafs das Gleichgewicht nicht vollständig erreicht war; die Untersuchung zweier Parallelproben ergab zwar vollkommen übereinstimmende Resultate, allein der Unterschied der Dauer war bei diesen Proben nur 12 Stunden. Bei Nr. 3 war die Dauer etwa 7 Tage, bei den übrigen nicht weniger als 10 Tage. Von aufserordentlich grofser Wichtigkeit war die Untersuchung der Nr. 4, 6 und 8, die $1^1/_2$-, 1- und $^1/_2$-norm. Lösungen darstellen. Bei jeder dieser Nummern wurden Parallelversuche für die Feststellung des Gleichgewichtes von oben und von unten ausgeführt, die fast vollkommen übereinstimmende Resultate ergaben; in Tabelle 2 sind die Mittelwerte für diese Nummern angeführt. Die letzten Versuche beweisen unzweifelhaft die Umkehrbarkeit der in Frage kommenden

Reaktion. Die für diese Lösungen erhaltenen Werte K entsprechen vollkommen dem allgemeinen Charakter der Änderung dieses Wertes mit der Konzentrationsänderung.

Die graphische Darstellung der Resultate. Die Kurve von Guldberg und Waage.

Es ist kaum notwendig auf die Bedeutung der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse beim Studium komplizierter Gleichgewichte einzugehen. Die graphische Darstellung darf hier nicht als bloſse Illustration angesehen werden. Das Zahlenmaterial und die Beschreibung sind nicht imstande eine ebenso klare Vorstellung von dem Zusammenhang der Reaktionselemente zu geben, wie ein graphisches Schema. Betrachtet man die vorliegende Reaktion als eine Art reziproker Salzpaare, so kann man für die graphische Darstellung das bekannte Oktaedermodell benutzen. Für den Fall jedoch, daſs nur zwei lösliche Salze sich in der Reaktion beteiligen, kann die graphische Darstellung bedeutend vereinfacht werden. Von den vier Hemioktaederkanten kann man nämlich zwei, die den Konzentrationen PbJ_2 und CuJ_2 entsprechen, fortlassen; die Konzentrationen der gesättigten Lösungen dieser Verbindungen können als mit der Ecke des Oktaeders zusammenfallend betrachtet werden. Sämtliche Löslichkeitsbedingungen lassen sich daher in Koordinaten auf einer Ebene darstellen, wie W. Meyerhoffer bei seiner Untersuchung der Bariumsalze verfährt. In der folgenden Fig. 1 sind die Konzentrationen in Molen auf 1000 g H_2O ausgedrückt. Die Konzentrationen von PbJ_2 und CuJ_2 lassen sich wegen ihrer kleinen Werte als mit dem Koordinatenanfangspunkt O zusammenfallend ansehen; dieser Punkt entspricht der Lösung mit der festen Phase PbJ_2, CuJ und Jod. Der Punkt D entspricht der gesättigten Lösung $Pb(NO_3)_2$ und gleichzeitig auch der mit der ersteren nahezu zusammenfallenden und an $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2, J gesättigten Lösung. Die Löslichkeit von $Cu(NO_3)_2$ muſste bei dem gegebenen Maſsstabe in beträchtlicher Höhe auf der Ordinatenachse aufgetragen werden. Da aber das ganze Interesse dieser Untersuchung mit dem unteren Teile des Diagrammes verbunden ist, habe ich den oberen Teil nicht ausgeführt. Beim Zusatz von Kupfernitrat zu der gesättigten Lösung $Pb(NO_3)_2$ wird die Löslichkeit des Bleinitrats entsprechend Tabelle 1 bedeutend erniedrigt. Die Isotherme DCB nähert sich anfangs rasch, nachher langsamer der Ordinatenachse. Die gesättigte Lösung beider Salze $Pb(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ fällt praktisch mit dem Sättigungs-



Maſsstab in Dezimolen.

Fig. 1.

punkte $Cu(NO_3)_2$ zusammen; die Konzentration des $Pb(NO_3)_2$ ist in diesem Falle, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, verschwindend gering. Nehmen wir auf dem Aste BC der Kurve BCD einen beliebigen Punkt und setzen PbJ_2 zu, so wird die Reaktion nach der Seite der Bildung von CuJ und J verlaufen; es entsteht eine Lösung mit der festen Phase $Pb(NO_3)_2$, CuJ, J; die Punkte dieses divarianten Systems werden mit derselben Kurve BC zusammenfallen. Erniedrigen wir durch sukzessive Zugabe von PbJ_2 die Konzentration des $Cu(NO_3)_2$, so gelangen wir zu einem Punkte C, wo die Lösung unveränderlich bleibt; die feste Phase ist dann $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2, CuJ, J. Setzt man der an $Pb(NO_3)_2$, PJ_2, J gesättigten Lösung (Punkt D) nach und nach CuJ und J hinzu, so wird bei genügendem Vorrat von festem $Pb(NO_3)_2$ die Lösung sich an $Cu(NO_3)_2$ anreichern; die Punkte dieses divarianten Systems fallen dann mit denen der Kurve CD zusammen. Bei steigender Konzentration von $Cu(NO_3)_2$ gelangen wir endlich zu einem Punkte C, wo eine weitere Zugabe von CuJ und J die Konzentration der Lösung nicht mehr ändern wird. Die divarianten Kurven der Systeme mit den festen Phasen: 1. $Pb(NO_3)_2$, PbJ_2, J und 2. $Pb(NO_3)_2$, CuJ, J fallen praktisch mit der Kurve der Löslichkeit von $Pb(NO_3)_2$ in $Cu(NO_3)_2$-Lösungen zusammen. Der Teil DC bezieht sich auf das erste System, CB und oberhalb — auf das zweite. Im Punkte C, wo diese zwei divarianten Kurven sich treffen, mufste entsprechend der Änderung in der Zusammensetzung der festen Phase ein Knick auftreten; dieser aber ist so gering, dafs er keinen Einflufs auf die Stetigkeit der Kurve ausübt.

Wenn wir die dem Punkte C entsprechende Lösung bei Gegenwart der festen Phase mit Wasser verdünnen, gelangen wir, je nachdem, welche Phase zuerst verschwindet, zu der einen der divarianten Kurve. Verschwindet PbJ_2, so sind wir auf der Kurve CB; verschwindet CuJ, so sind wir auf der Kure CD; wenn schliefslich $Pb(NO_3)_2$ verschwindet und die feste Phase PbJ_2, CuJ, J zurückbleibt, so kommen wir zu der dritten für uns wichtigsten divarianten Kurve. Diese Kurve beginnt bei dem Punkte C und endigt bei der wässerigen gesättigten Lösung von PbJ_2, CuJ und J, d. h. sie verläuft in unserem Falle vom Punkte C bis zum Anfangspunkt der Koordinaten O. Wir wollen diese Kurve nach dem Vorschlag von Meyerhoffer die Kurve von Guldberg und Waage nennen. Die berühmten Versuche dieser Forscher an Bariumsalzen bestanden im wesentlichen in der Untersuchung des divarianten

Systems mit Ba_2SO_4 und $BaCO_3$ als festen Phase und Lösungen von veränderlichem Gehalt an K_2CO_3 und K_2SO_4.

Wäre das Gesetz von GULDBERG und WAAGE auf unser System genau anwendbar, dann liefse sich das divariante System mit PbJ_2, CuJ und J in der festen Phase durch eine Gerade darstellen, die den Punkt C mit dem Anfangspunkt der Koordinaten O verbindet. Alsdann hätten wir:

$$\frac{Cu(NO_3)_2}{Pb(NO_3)_2} = \frac{\Sigma Cu}{\Sigma Pb} = K = \text{konstant.}$$

In Wirklichkeit weicht die Linie CO von der Geraden nach der Seite der Ordinatenachse hin ab, nähert sich allmählich der letzteren, um schliefslich im Punkte O mit ihr zusammenzufallen. Ich nehme für die Berechnung von K das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen, d. h. ich sehe vorläufig von der elektrolytischen Dissoziation ab. Dieses Ansteigen von K mit der Verdünnung wird auch bei den anderen analogen Fällen beobachtet. Dies gilt auch für das bekannte Beispiel aus den GULDBERG und WAAGEschen Untersuchungen, welches in den Lehrbüchern der theoretischen Chemie angeführt wird.[1] Vergleicht man den von diesen Forschern ermittelten Wert für das Verhältnis K_2CO_3/K_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen ΣK_2, so findet man, dafs K mit abnehmender Gesamtkonzentration steigt. Das gleiche folgt auch aus den Untersuchungen von A. FINDLAY: beim Systeme mit der festen Phase PbJ_2 und $PbSO_4$ wächst das Verhältnis $(NaJ)^2/Na_2SO_4$ mit abnehmender ΣNa_2.

Die Gröfse K oder „die Gleichgewichtskonstante" hat in unserem Falle folgenden Sinn. Nehmen wir auf unserem Diagramm, z. B. im Existenzgebiete des PbJ_2, einen beliebigen Punkt b_1 und ziehen durch diesen Punkt eine Gerade $a_1 b_1$, welche die Koordinatenachsen unter einem Winkel von 45^0 (135^0) schneidet. Jeder Punkt dieser Geraden, folglich auch der Punkt b_1, hat die Eigenschaft, dafs die Summe seiner Koordinaten konstant und gleich dem Abschnitt Oa_1 oder Od_1 ist. Oa_1 und Od_1 stellen folglich $\Sigma(NO_3)_2$ dar, und die Gerade $a_1 d_1$ ist die sogenannte „Gerade gleicher $\Sigma(NO_3)_2$-Konzentrationen". Schüttelt man irgend eine Lösung dieser Geraden mit einer ausreichenden Menge von PbJ_2 oder von CuJ und J — je nachdem ob die Lösung auf der einen oder der anderen Seite von OC liegt —, so erhält man stets eine flüssige Phase, die dem Durchschnitt dieser

[1] Siehe z. B. NERNST, Theoretische Chemie, 4. Aufl. (1909), S. 540.

Geraden mit der GULDBERG-WAAGEschen Kurve entspricht, d. h. dem Punkt c_1. Das Verhältnis der Koordinaten dieses Punktes gibt dann die Gleichgewichtskonstante für die betreffende Gerade gleicher $\Sigma(NO_3)_2$-Konzentrationen.

Geraden gleicher Konzentrationen bediente ich mich bei der Untersuchung der Kurve von GULDBERG und WAAGE zur Erzielung des Gleichgewichtes von beiden Seiten. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, dafs, wenn wir das Gleichgewicht von oben herstellen, ausgehend von den reinen $Cu(NO_3)_2$-Lösungen, wir uns nicht weit von den entsprechenden Gleichgewichtspunkten befinden. Gehen wir von den reinen $Pb(NO_3)_2$-Lösungen aus, so sind wir weit von den genannten Punkten entfernt. Zur Beschleunigung der Sache nahm ich im Gebiete PbJ_2 auf den Geraden gleicher Konzentrationen von $^1/_2$-, 1-, und $^3/_2$-norm. $\Sigma(NO_3)_2$ die verhältnismäfsig nahe zu der *OA*-Achse liegenden Punkte b, b_1 und b_2. Um irgend einen Punkt z. B. der Geraden der 1-norm. Konzentrationen zu erhalten, mufs man reine $^1/_1$-norm. $Cu(NO_3)_2$- und $Pb(NO_3)_2$-Lösungen herstellen. Diese Lösungen können wir in beliebigen Verhältnissen mischen, wobei $\Sigma(NO_3)_2 = \Sigma Cu + \Sigma Pb$ konstant sein wird. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, hat die Gerade der $1^1/_2$-norm. Konzentrationen auf einer gewissen Ausdehnung eine imaginäre Bedeutung, indem sie die Kurve *CD* schneidet; mischt man in entsprechenden Proportionen $1^1/_2$-norm. $Cu(NO_3)_2$- und $Pb(NO_3)_2$-Lösungen, so fällt ein Teil $Pb(NO_3)_2$ aus, und wir sind auf der Kurve *CD*. Für Bleinitrat unterscheidet sich eine $1^1/_2$-norm. von der gesättigten (1.52-norm.) Lösung sehr wenig.

Indem man also auf PbJ_2 die Lösungen a, a_1 und a_2 oder auf $CuJ + J$ die Lösungen b, b_1 und b_2 einwirken läfst, erreicht man von beiden Seiten die Punkte c, c_1 und c_2. In Tabelle 3 sind die Versuchsergebnisse für die drei angegebenen Lösungen angeführt.

Tabelle 3.

$\Sigma(NO_3)_2$	Punkt	$\Sigma Cu : \Sigma Pb$ am Anfang	Mol. in 1 l am Schlufs		$\frac{\Sigma Cu}{\Sigma Pb} = K$
			$Cu(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	
1.5	a_2	—	1.368	0.136	10.0
	b_2	5.2	1.368	0.140	9.8
1.0	a_1	—	0.972	0.038	25.6
	b_1	9	0.971	0.038	25.5
0.5	a	—	0.499	0.0066_6	74.9
	b	6	0.501	0.0067_6	74.1

Wie man sieht, sind die Versuchsergebnisse von beiden Seiten fast vollkommen übereinstimmend; die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Oben in Tabelle 2 sind für Nr. 4, 6 und 8 die entsprechenden Mittelwerte der Tabelle 3 angeführt.

Es soll nun nochmals wiederholt werden, dafs auch für den äufseren Punkt C der Kurve von GULDBERG und WAAGE, die Bestimmungen von beiden Seiten in analoger Weise ausgeführt worden sind, indem man von benachbarten Punkten der Kurvenstücke BC und DC ausging. Die Lage des Punktes C läfst sich endlich mit hinreichender Bestimmtheit durch das Extrapolieren des von mir genau festgestellten Verlaufes der GULDBERG-WAAGEschen Kurve ermitteln. An dieser Stelle möchte ich auf einige Erscheinungen aufmerksam machen, die auch von anderen Forschern bei Versuchen mit schwerlöslichen Salzen beobachtet wurden. Bei einigen Versuchen dem Punkte C von oben aus dem Kurventeil CB sich zu nähern, fand ich derartige Konzentrationsänderungen der Lösungen, dafs man von einer „Überschreitung" über den Punkt C nach unten sprechen mufste. Diese Änderungen in den Konzentrationen ΣPb betragen $1^1/_2$—$2\,^0/_0$ und können daher keinesfalls auf Versuchsfehler zurückgeführt werden. Wir begegnen hier der Erscheinung des instabilen Gleichgewichtes oder Übersättigung (Überschreitungserscheinungen). Ähnliche Erscheinungen wurden schon längst z. B. von H. ROSE wie auch von MEYERHOFFER bei der Reaktion der Bariumsalze beobachtet. Eine vollständige Erklärung dieser Erscheinungen steht noch bis jetzt aus. Hier spielt auch die Adsorption bei Zugabe eines grofsen Überschusses einer der Komponenten der festen Phase eine Rolle. Es ist auch möglich, dafs die von mir beobachtete Löslichkeitserhöhung des Salzpaares $Pb(NO_3)_2$ und PbJ_2 bei Gegenwart von Jod, auf die Bildung von Mischkristallen zurückzuführen ist. Die mikroskopische Untersuchung der festen Phase führte mich zu keinen in diesem Sinne bestimmten Schlüssen. Jedenfalls lassen sich unter dem Mikroskop die einzelnen einfachen Komponenten deutlich unterscheiden.

Die Untersuchung der Guldberg-Waageschen Kurve auf elektrochemischem Wege.

In den Fällen, bei denen die Reaktion die Realisierung einer galvanischen Kette ermöglicht, läfst sich die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante und der elektromotorischen Kraft der entsprechenden Kette durch die VAN'T HOFFsche Formel ausdrücken.

Wendet man für das Element Lösungen mit gleicher Konzentration von Pb··- und Cu··-Ionen an, so vereinfacht sich die Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{a} \text{ in } E = \frac{RT}{nF} \ln K.$$

Kennt man K, so kann man die elektromotorische Kraft berechnen und mit der beobachteten vergleichen. Das Verhältnis Cu··/Pb·· (im galvanischen Elemente) kann bei Lösungen verschiedener Konzentrationen gleich 1 sein. Die Untersuchung der GULDBERG-WAAGEschen Kurve ergab, dafs die Gröfse K sich in weiten Grenzen in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration $\Sigma(NO_3)_2$ ändern kann. Es entsteht nun die Frage, welcher Wert von K für die obige Berechnung benutzt werden soll. Die Forscher, die sich mit dem Studium der Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft und der Gleichgewichtskonstante beschäftigten, beschränken sich allgemein auf verdünnte Lösungen. So benutzte KNÜPFFER $^1/_{10}$-norm. Lösungen; A. FINDLAY stellte seine Versuche an Lösungen von $^1/_{20}$- bis $^1/_5$-Normalität an. Mit anderen Worten, sie untersuchten kleine Teile der GULDBERG-WAAGEschen Kurve, wo von einer relativen Konstanz der Gröfse K die Rede sein kann. Ich beabsichtigte aber diese Kurve in ihrer ganzen Ausdehnung zu untersuchen, auch dort, wo man es mit sehr konzentrierten Lösungen zu tun hat. Es besteht kein Zweifel, dafs man hier für jede einzelne Konzentration den entsprechenden Wert von K benutzen mufs. Bei einem galvanischen Elemente mit Lösungen, die von gleicher Normalität in bezug auf $Pb(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ sind und den Enden einer bestimmten Geraden gleicher $\Sigma(NO_3)_2$-Konzentration entsprechen, läfst sich natürlich der Wert von K durch den Durchschnitt dieser Geraden mit der GULDBERG-WAAGEschen Kurve ermitteln: K ist dem Verhältnisse der Koordinaten dieses Durchschnittspunktes gleich.

Zur Bestimmung der Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der E.M.K. bediente ich mich folgender galvanischer Kette:

Pt·	PbJ_2 fest J fest	$Pb(NO_3)_2$ Lösung	KNO_3 Lösung	$Cu(ON_3)_2$ Lösung	CuJ fest J fest	Pt′

Dieses Element mit Jodelektroden läfst sich als eine Jodkonzentrationskette betrachten, deren E.M.K. gegeben ist als:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{J'_{\text{I}}}{J'_{\text{II}}}.$$

Bedenkt man, dafs für das Gleichgewichtssystem gilt:

$$\frac{(Cu^{\cdot\cdot}) \times (J_I')^2}{(Pb^{\cdot\cdot}) \times (J_{II}')^2} = \frac{S_1}{S_2} = \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Pb^{\cdot\cdot}} = K,$$

so läfst sich bei gleicher Konzentration von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ in den Halbelementen die obige Formel folgendermafsen umformen:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Pb^{\cdot\cdot}} = \frac{RT}{2F} \ln K.$$

Der experimentelle Teil bestand vor allem in der Herstellung gleichkonzentrierter an CuJ und J gesättigter Kupfernitrat- und an PbJ_2 und J gesättigter Bleinitratlösungen.

Diese Lösungen wurden in zwei Halbelemente mit glatten Platinelektroden hineingebracht. Auf dem Boden der Halbelemente befanden sich CuJ und J bzw. PbJ_2 und J. Als Zwischenelektrolyt diente eine Kaliumnitratlösung. Die Halbelemente wurden nicht in Thermostaten hineingestellt, weil die Zimmertemperatur während der ganzen Zeit der Messungen konstant (20—21°) blieb. Für die Messungen bediente ich mich der Kompensationsmethode mit einer Platiniridiumbrücke. Als Indikator diente ein ziemlich empfindliches aperiodisches Galvanometer von Hartmann und Braun; die Genauigkeit der Messungen schätze ich auf 0.5 Millivolt. Die von mir selbst hergestellten Westonelemente wurden mit einem Normalelemente verglichen, das mit dem Eichelement des Hauptamts für Mafse und Gewichte in Petersburg kalibriert war; seine E.M.K. beträgt bei 20° 1.0183 Volt. Da die E.M.K. der untersuchten Elemente sehr gering war, mufste man gleichzeitig ein Normalelement einschalten. Ich schaltete zunächst hintereinander $Pt^{\cdot}$—Pt' | $Hg^{\cdot}$—Cd', nachher gegeneinander: Pt'—$Pt^{\cdot}$ | $Hg^{\cdot}$—Cd'.

Der Kontakt wurde daher in der Mitte der Brücke, an dem am genauesten geeichten Teile, eingeschaltet. Das Diffusionspotential der Kette ist bei gleicher Konzentration $\Sigma(NO_3)_2$ und wegen des geringen Unterschiedes in der Beweglichkeit der $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen so geringfügig, dafs es die Genauigkeit der Messungen nicht beeinträchtigen konnte. Das Gleichgewicht auf den Platinelektroden stellt sich rasch ein und das Potential bleibt konstant.

Die Messungen wurden mit Lösungen von $1^1/_2$-, 1- und $^1/_2$-norm. $\Sigma(NO_3)_2$-Konzentration ausgeführt. Die Versuchsergebnisse, die mich sehr überraschten, sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Diese fast vollständige Übereinstimmung der nach ganz unab-

Tabelle 4.

$\Sigma(NO_3)_2$	K	$E = 0.029 \lg K$	Beobachtet
1.5	9.9	0.028_9	0.028_2
1.0	25.5	0.040_7	0.039_5
0.5	74.5	0.054_3	0.053_8

hängigen Methoden erhaltenen Resultate ist insofern auffallend, als es sich hier um stark konzentrierte Lösungen handelt: in bezug auf $\Sigma(NO_3)$ sind diese Lösungen 3-, 2- und 1-norm. Aus dieser Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten E.M.K. kann gefolgert werden, dafs Kupfernitrat und Bleinitrat bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit gleich elektrolytisch dissoziiert sind. In diesem Falle ist:

$$\frac{\Sigma(Cu)}{\Sigma(Pb)} = \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Pb^{\cdot\cdot}} = K.$$

Bei meinen Versuchen die Gröfse K auf analytischem Wege zu bestimmen, habe ich keine Lösungen von der Konzentration weniger als 0.5-norm. $\Sigma(NO_3)_2$ untersucht. Bei grofser Verdünnung nämlich hat ein kleiner Fehler in der Bestimmung von ΣPb einen wesentlichen Einflufs auf den Wert des Verhältnisses ΣCu/ΣPb. Aufserdem macht sich hier das Gleichgewicht

$$Cu^{\cdot\cdot} + J' \rightleftharpoons Cu^{\cdot} + J \quad \text{bemerkbar.}$$

W. Bray und G. Mac Kay[1] fanden z. B. bei $^1/_{10}$-norm. Lösung-$Cu(NO_3)_2$ die Konzentration der J'-Ionen zu 9.18×10^{-3} Mol im Liter.

Ich verfolgte die Änderung der E.M.K. mit abnehmender $\Sigma(NO_3)_2$ weit unterhalb 0.5-norm. Konzentration und erhielt folgende Resultate:

$\Sigma(NO_3)_2 =$	0.1-	0.05-	0.001-	0.0001-norm.
$E =$	0.063	0.068	0.046	0.045 Volt.

Die E.M.K. nimmt zuerst mit der Verdünnung zu, geht zwischen 0.05 und 0.001 durch ein Maximum hindurch, daraufhin fängt sie an abzunehmen und nähert sich dem Werte 0.045 Volt.

Dieser Grenzwert ist also nach meinen Messungen der die E.M.K. der Kette:

[1] In der oben zitierten Arbeit.

Pt'	PbJ_2 J	KNO_3 Lösung	CuJ J	Pt'

Als indifferenter Elektrolyt bei der Herstellung der an Jod gesättigten PbJ_2- und CuJ-Lösungen diente für dieses Element eine $^1/_{10}$-norm. KNO_3-Lösung.

Über das Potential der Plumbi-Plumboelektrode.

Zum Schlufs dieses Abschnittes möchte ich die Frage nach der Löslichkeit von Bleijodid in Jodlösung berühren. Wie bereits oben erwähnt, ist diese Löslichkeit etwa anderthalbmal gröfser als die Löslichkeit des PbJ_2 in reinem Wasser.

Diese Bestimmungen wurden mit hinreichender Genauigkeit ausgeführt. 500 ccm einer gesättigten Jodlösung wurden zwecks vollständiger Verjagung des Jods wiederholt unter Zusatz von Salpetersäure eingedampft, der Rückstand gelöst und die Lösung nach Zugabe von Salpetersäure und Kupfernitrat elektrolysiert. Es wurden dabei 0.2605 g PbO_2 erhalten.

Nimmt man den elektrolytischen Dissoziationsgrad einer wässerigen Lösung von PbJ_2 zu 97 % an, so ergibt sich nach W. Böttger das Löslichkeitsprodukt bei 20°: $(Pb^{\cdot\cdot}) \times (J')^2 = 8.1 \times 10^{-9}$. Das von mir gemessene Potential der Elektrode Pt | PbJ_2, J in $^1/_{10}$-norm. KNO_3-Lösung gegenüber $^1/_1$-norm. Kalomelelektrode beträgt 0.962 Volt.

Für die Bestimmung der Konzentration der J'-Ionen läfst sich die allgemeine Formel[1]

$$e_0 = 0.900 + 0.029 \log \frac{J_2}{(J')^2}$$

nicht ohne weiteres benutzen, weil, wie festgestellt wurde, für gesättigte Jodlösungen, bei denen die Konzentration von J' sich wenig von der des J_2 unterscheidet, die Nernstsche Formel nicht genau gültig ist: das „Normalpotential der Jodelektrode wird höher". Zur Entscheidung der Frage nach der Konzentration des J' benutze ich die Messungen von Crotogino.[2] Bei 25° fand er 1. bei der Konzentration von 7.23×10^{-3} J' das Potential 0.955; 2. bei der Konzentration 1.88×10^{-3} J' das Potential 0.996. Interpoliert man diese Zahlen unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenz, so kann

[1] Siehe meine oben zitierte Abhandlung in *Z. anorg. Chem.* **69** (1910).

[2] *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 84 und **24**, 247. Siehe auch die Zusammenstellung von V. Sammet, *Zeitschr. phys. Chem.* **53** (1905), 674.

man die Konzentration des J′ in gesättigter Jodlösung von PbJ_2 zu 6×10^{-3} Mol im Liter annehmen. Aus dem oben angeführten Löslichkeitsprodukt ergibt sich die Konzentration der Pb··-Ionen zu 0.23×10^{-3}.

Die Gesamtkonzentration ΣPb ist von mir zu 2.16×10^{-3} ermittelt. Die Differenz 1.93×10^{-3} kommt der Gesamtkonzentration des vierwertigen Pb zu. Die Löslichkeitserhöhung von PbJ_2 in Jodlösung neben der Zunahme der J′-Konzentration deutet auf eine Reaktion:

$$Pb^{\cdot\cdot} + J_2 \rightleftharpoons Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2J' \quad \text{hin.}$$

Das gemessene Potential bezieht sich daher auch auf die $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}/Pb^{\cdot\cdot}$-Elektrode, das ist:

$$E = e_A + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J')^2} = e_B + \frac{RT}{2} \ln \frac{(Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot})}{(Pb^{\cdot\cdot})}.$$

Die oben angeführten Zahlen würden es ermöglichen, den in theoretischer Hinsicht sehr interessanten und bis jetzt noch nicht genau bekannten Wert des Normalpotentials der Plumbi-Plumboelektrode zu berechnen. Natürlich für diese Berechnungen mufs man die Änderungen des Jodpotentials in gesättigten Jodlösungen bei geringer Konzentration der J′-Ionen näher untersuchen. Es ist auch eine Hydrolyse[1] vorauszusehen:

$$PbJ_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_4 + 4HJ.$$

Man mufs folglich noch die Konzentration der H·-Ionen in Lösung wissen.

Die annähernden Messungen bestätigen die in der Literatur vorhandenen Angaben, dafs das Potential $e_{Pb^{\cdot\cdot} \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ ziemlich negativ sein mufs.

Einige Folgerungen für die Theorie der fraktionierten Fällung.

Die Resultate dieser Untersuchung stehen im engsten Zusammenhang mit den Prozessen der fraktionierten Fällung, die eine grofse Rolle sowohl in der chemischen Analyse wie auch bei manchen anderen Fällen spielen. Im Anschlufs an die erörterte Reaktion können wir uns folgende allgemeine Frage stellen: Was geschieht, wenn man zu einer Lösung von Kupfernitrat und Blei-

[1] Setzt man zu einer an Jod gesättigten PbJ_2-Lösung etwas Soda zu, so färbt sich die Lösung dunkel (fast schwarz) und es scheidet sich Bleisuperoxyd ab.

nitrat ein lösliches Jodid, wie z. B. Jodkalium zusetzt? Die vorliegende Untersuchung gibt einige Anhaltspunkte zur Beantwortung dieser Frage. Wenn wir zu einer Lösung, die $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ enthält, eine gewisse Menge KJ (und Jod) zusetzen, die aber für die Fällung des gesamten Cu und Pb nicht ausreicht, dann kann entweder CuJ + J, oder PbJ_2, oder CuJ + J und PbJ_2 ausfallen. Befinden wir uns im Gebiete von PbJ_2, im Gebiete nämlich der Lösungen mit einem relativ grofsen $Pb(NO_3)_2$-Gehalt, fällt nur PbJ_2 aus; im Gebiete von CuJ + J wird sich CuJ + J ausscheiden. Wenn ferner bei allmählicher Zugabe von KJ und nach dem Ausfallen des einen oder des anderen unlöslichen Jodids, das Verhältnis $\Sigma Cu / \Sigma Pb$ in der Lösung irgend einem Punkte der Kurve $O\,C$ entsprechen wird, dann beginnt eine gleichzeitige Ausscheidung beider Jodsalze. Jodkalium[1] oder irgend ein anderes lösliches Jodmetall kann man entweder gelöst oder fest zusetzen. In beiden Fällen führen wir in das Gleichgewichtssystem einen neuen Faktor ein. An Stelle der ausgeschiedenen Jodsalze tritt in die flüssige Phase eine äquivalente Menge KNO_3 ein. Man bedarf daher für die vollständige Aufklärung der gestellten Frage eines systematischen Studiums des ternären Systems $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und KNO_3. Wenn wir ferner annehmen, dafs KNO_3 keine komplexe Verbindungen mit den anderen Salzen bildet, so wird seine Gegenwart, ohne das allgemeine Schema der Isothermen zu ändern, eine Verschiebung derselben zur Folge haben. Bei steigender Konzentration von KNO_3 wird die Löslichkeit von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ abnehmen. Der Punkt D des oben angeführten Diagramms wird sich nach links und der Sättigungspunkt des $Cu(NO_3)_2$ sich längs der Ordinatenachse nach unten verschieben: die Kurve $B\,C\,D$ verschiebt sich nach links, die Kurve $O\,C$ etwas nach unten. Durch allmähliche Zugabe von KJ gelangt man endlich bis zum Sättigungspunkte von KNO_3. Ziehen wir eine dritte Koordinate senkrecht zu der xy-Ebene und tragen wir auf derselben die Konzentrationen KNO_3 auf, so erhalten wir ein räumliches Bild. Die Kurve $O\,C$ wird bei ihrer kontinuierlichen Bewegung in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung des KNO_3 eine geschlossene Oberfläche beschreiben. Die erörterte Frage

[1] Derartige Versuche fraktionierter Fällung sind ebenfalls von mir ausgeführt. Wenn man bedenkt, dafs mit abnehmender $\Sigma(NO_3)_2$ die Gröfse K oder das Verhältnis $\Sigma Cu : \Sigma Pb$ bedeutend zunimmt, so ist es möglich, durch geeignete Verdünnung der gemischten Lösung von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ fast das ganze Blei als PbJ_2 vom Kupfer zu trennen.

läfst sich allgemein folgenderweise beantworten: Wird beim Zusatz irgend eines löslichen Jodids zu der Lösung $Cu(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2$ die flüssige Phase irgend einem Punkte der Fläche von GULDBERG und WAAGE entsprechen, dann werden beide unlösliche Jodsalze ausfallen; sonst fällt nur eins aus, je nachdem auf welcher Seite der angeführten Fläche sich die flüssige Phase befindet.

Diese Ausführungen gelten nur in den Fällen, bei denen sich im System ein Gleichgewicht einstellt. Auf das Ausfällen des einen oder des anderen Salzes können zunächst andere Ursachen, wie z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit, einen Einflufs haben. So beobachtete A. FINDLAY,[1] dafs beim Zusatz von $Pb(NO_3)_2$-Lösung zu einer gemischten Lösung von Na_2SO_4 und NaJ sich stets erst PbJ_2 bildet, welches nachher nach einer längeren oder kürzeren Zeit in $PbSO_4$ sich umwandelte. Diese Umwandlung dauert in manchen Fällen einige Stunden oder Minuten, in anderen dagegen einige Tage. Es sind auch andere Beobachtungen dieser Art bekannt.[2] Der Übergang instabiler Systeme in den Gleichgewichtszustand dauert mitunter sehr lange. Ich erwähne, dafs manche Versuche von GULDBERG und WAAGE und die von MEYERHOFFER mehrere Monate, ja länger als 1 Jahr dauerten, bevor sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Es ist noch ferner auf den Einflufs der Temperatur hinzuweisen; die Änderung der Temperaturbedingungen übt allgemein eine gewisse Wirkung auf die Umwandlungsgeschwindigkeit aus und ändert, indem sie die Löslichkeitsverhältnisse beeinflufst, sogar mitunter den Charakter der Umwandlung.

Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

Es wurde vom Standpunkte des heterogenen Gleichgewichtes die Reaktion

$$Cu(NO_3)_2 + PbJ_2 \rightleftharpoons Pb(NO_3)_2 + CuJ + J$$ untersucht.

Die Untersuchung des Gleichgewichtes auf chemischem Wege ergab, dafs die Gleichgewichtscharakteristik $K = \Sigma Cu : \Sigma Pb$ sich mit der Gesamtkonzentration $\Sigma(NO_3)_2$ ändert.

Die für die vorliegende Reaktion konstruierte GULDBERG-WAAGEsche Kurve wurde auch auf elektrochemischem Wege untersucht. Zu diesem Zwecke wurde die galvanische Kette

---

[1] Siehe oben zitierte Arbeit S. 428.

[2] W. MEYERHOFFER, oben zitierte Abhandlung S. 600.

Pt	PbJ_2 fest J fest	$Pb(NO_3)_2$ gelöst	KNO_3 gelöst	$Cu(NO_3)_2$ gelöst	CuJ fest J fest	Pt′

hergestellt.

Die Werte der E.M.K. dieser Jodkonzentrationskette für verschiedene Konzentrationen von $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ stimmen mit der nach der VAN'T HOFFschen Formel unter Benutzung entsprechender K-Werte berechneten vollkommen überein.

Diese Übereinstimmung der nach vollkommen unabhängigen Methoden erhaltenen Resultate ist insofern interessant, als es sich um konzentrierte Lösungen 1-, 2-, 3-norm. $\Sigma(NO_3)$ handelt.

Es ist der Weg für die Bestimmung des Potentials der Plumbi-Plumboelektrode gezeigt.

Es wurde die Beziehung der vorliegenden Untersuchung zu der Theorie der fraktionierten Fällung gegeben.

St. Petersburg, Laboratorium für technische Elektrochemie des Polytechnischen Instituts. Januar/April 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juli 1911.

Über die Konstitution der Portlandzementklinker.

Vorläufige Mitteilung.

Von

Ernst Jänecke.

Mit 10 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die jüngste Veröffentlichung einer Untersuchung über die Konstitution der Portlandzementklinker von Shepherd und Rankin[1] veranlafst mich schon jetzt einige Resultate über ähnliche Untersuchungen bekannt zu geben. Die Versuche, die ich schon vor einigen Jahren angefangen hatte, haben endlich zu einem greifbaren Resultate geführt, das in einem wesentlichen Punkte von dem der amerikanischen Forscher abweicht.

Hier sollen nur die Resultate angegeben werden, die vollständig sichergestellt sind. Am wichtigsten ist die Auffindung des Hauptbestandteiles des Zementklinkers, einer ausgesprochen chemischen Verbindung dreier Komponenten. Dieser Bestandteil, der bereits von Le Chatelier[2] und Törneböhm[3] mikroskopisch gefunden wurde, erhielt von letzterem aus Mangel an genauer Kenntnis den Namen Alit, indem die übrigen noch gefundenen Bestandteile Belit, Celit und Felit genannt wurden. Wie sich die Verbindung den Untersuchungen Shepherds und Rankins angliedern läfst, ist unten ausführlich auseinandergesetzt.

Ich hoffe bald eine vollständigere Untersuchung bekannt geben zu können, falls die mir hierzu zur Verfügung stehenden Mittel ausreichen.

1. Die Zusammensetzung der Portlandzementklinker. Ihre Lage im Tetraeder $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$.

Die wichtigsten Bestandteile im Zementklinker, wenn man auf die einfachsten Verbindungen zurückgeht, sind Calciumoxyd, Kieselsäure und Tonerde, nach diesen Eisenoxyd. Die Untersuchung ist

[1] *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 19—64.

[2] *Ann. d. M.* **2** (1887), 345; *Bull. de la Soc. d'encour.* 1895, 1898, 1901.

[3] Über die Petrgr. d. Portlandzements, Stockholm 1897.

also auf einen bestimmten Teil des Dreistoffsystems $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ oder des Vierstoffsystems $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$ auszudehnen. Eine vollständige, das ganze Gebiet dieser Systeme umfassende Untersuchung, dürfte noch eine Arbeit vieler Jahre sein.

Die übrigen Bestandteile des Zementklinkers, die teils von Verunreinigung der Rohstoffe, teils von Zusätzen herrühren, sind wegen ihrer geringen Menge für die Beurteilung der Konstitution des Klinkers von geringerer Bedeutung.

Um zunächst die Lage der Zementklinker im Vierstoffsystem zu finden und damit das Gebiet abzugrenzen, das für die Untersuchung in Frage kommt, sollen die jüngst veröffentlichten Zahlen über den Vereinszement deutscher Portlandzementfabriken benutzt werden.[1] Nach dieser Mitteilung sind die Höchst- und Mindestwerte für 1909 die folgenden:

	In Salzsäure unlöslich	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Maximum . .	6.58	25.06	9.46	4.85	66.47	3.54	2.97
Minimum . .	0.10	18.20	3.76	0.84	57.61	0.71	0.65

	Sulfidschwefel	Glühverlust	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{\text{Sesquioxyde}}$	$\frac{SiO_2+\text{Sesquioxyde}}{CaO}$
Maximum . .	0.49	6.50	1 : 0.48	1 : 0.66	1 : 2.32
Minimum . .	0.0	0.20	1 : 0.16	1 : 0.25	1 : 1.79

Beschränkt man sich auf die vier Hauptbestandteile, so ist ohne weiteres klar, dafs man nicht einfach die angegebenen Prozentzahlen benutzen kann. Nimmt man z. B. den niedrigsten Wert für CaO, so ergibt dieses mit den Höchstwerten von Al_2O_3, SiO_2 und Fe_2O_3 zusammen noch nicht die Zahl 100. Bei alleiniger Berücksichtigung der vier Verbindungen handelt es sich vielmehr um deren Gewichtsverhältnis und diese Zahlen sind so zu wählen, dafs sie zusammen genommen 100 ergaben, also Prozente ausdrücken.

Die Auffindung der Mischungen, die die Portlandzementklinker darstellen, soll graphisch und zwar mit Hilfe eines Tetraeders mit rechtwinkliger Ecke erfolgen. Die Übertragung auf ein reguläres Tetraeder, wie es sonst meist gebräuchlich ist, kann leicht ausgeführt werden. Die rechtwinklige Ecke des Tetraeders enthält die Verbindung CaO und der Gehalt an SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 wird

[1] Mitt. a. d. Kgl. Mat.-Prüfungsamt, Berlin **29** (1911), 160.

einfach durch die Längen rechtwinkeliger Koordinaten angegeben. Die Fig. 1 und 1a zeigen, wie das Gebiet des Klinkers gefunden wurde. Das obere rechtwinkelige Dreieck zeigt die Projektion auf

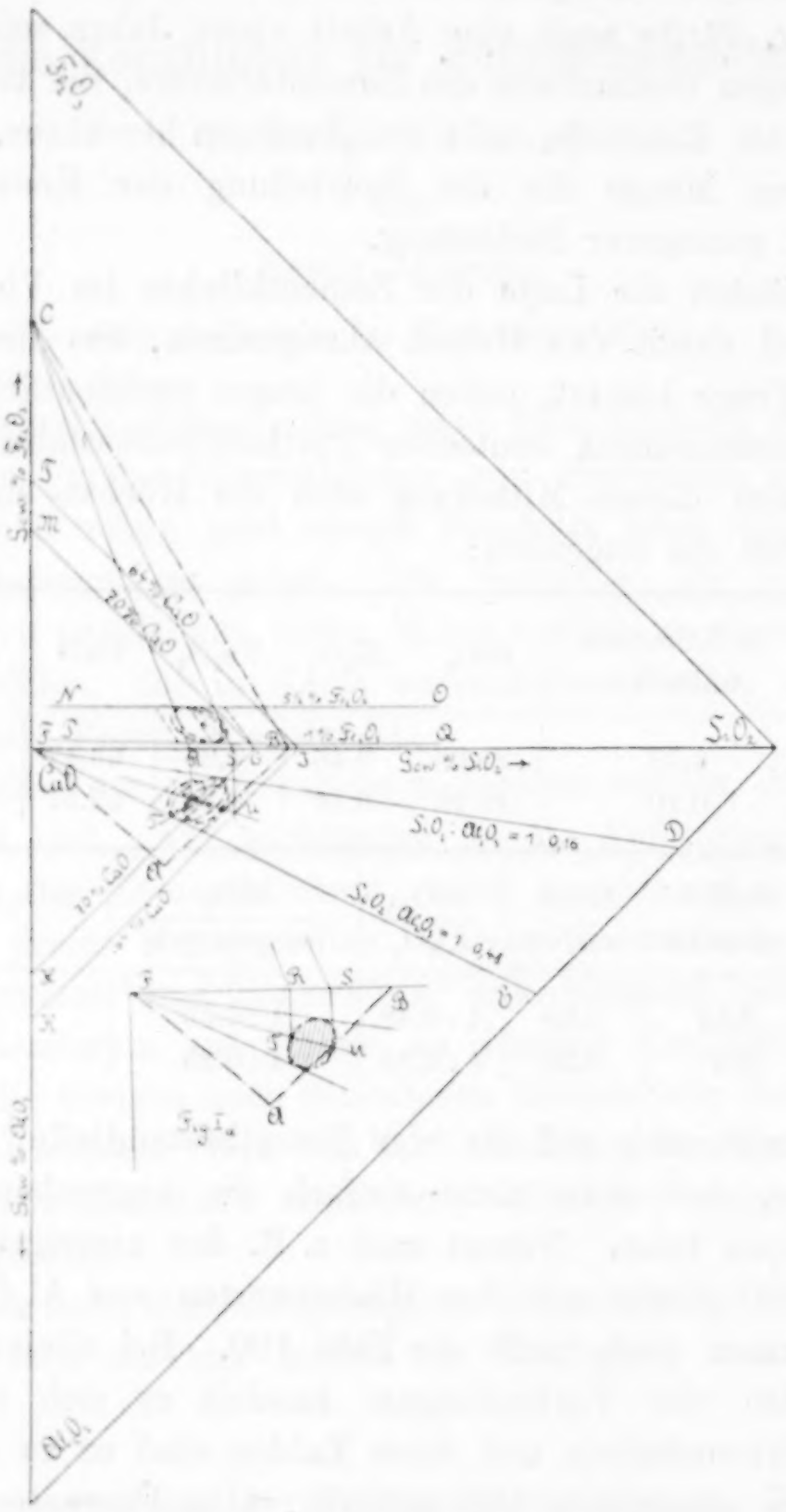


Fig. 1.

Die Lage des Zementklinker im Tetraeder $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$.

die senkrechte und das untere die Projektion auf die wagerechte Ebene. Das Klinkergebiet läfst sich nun leicht bei Benutzung der Höchst- und Mindestwerte, wie sie oben angegeben sind, begrenzen, indem man dasselbe in Grenzebenen einschliefst. Zur Konstruktion sollen benutzt werden die Werte von

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3},\quad \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}{CaO} \text{ und } Fe_2O_3.$$

Die Zahlen für $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$, $\frac{1}{0.48}$ und $\frac{1}{0.16}$, auf Prozente der beiden Bestandteile umgerechnet, sind $\frac{67.6}{32.4}$ und $\frac{86.2}{13.8}$. Das Verhältnis $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ wird für einen bestimmten Wert durch eine senkrechte Ebene, die durch den Anfangspunkt geht, angegeben. In der Fig. 1 erhält man so die Linien FD und FE, zwischen denen auf Grund der vorhandenen Maximal- und Minimalwerte von $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ der Zementklinker liegen mufs. Als zweite Bedingung sollen die Werte des sogenannten hydraulischen Moduls $\frac{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}{CaO}$ benutzt werden. Ein bestimmter Wert dieses Verhältnisses bedingt im Tetraeder eine Fläche, die der Grundfläche Al_2O_3—SiO_2—Fe_2O_3 parallel ist. Die Zahlen $\frac{1}{2.32}$ und $\frac{1}{1.79}$ ergeben umgerechnet die Werte $\frac{30.1}{69.9}$ und $\frac{35.8}{64.2}$. Die Ebenen, die diesen Zahlen entsprechen, sind in Fig. 1 durch ihre Spuren GH, JK und GM und JT auf den Begrenzungsebenen dargestellt. Das räumliche Stück zwischen den beiden Ebenen enthält alle Mischungen, die den Bedingungen genügen, zwischen den angegebenen Grenzwerten des hydraulischen Moduls zu liegen. Man erkennt, wie wenig scharf eine Begriffserklärung des Portlandzementes ist, die für die Zusammensetzung nur den hydraulischen Modul benutzt. Nur ein sehr kleiner Teil zwischen den eben erwähnten Ebenen stellt wirklich Zement dar.

Als dritte Bedingung für die vollständige Umgrenzung des Gebietes sollen noch die Grenzwerte des Eisengehaltes benutzt werden. Da die Werte gering sind (0.84 bis 4.85 %), vergröfsern sie sich auch nur wenig, wenn man nur die vier zusammensetzenden Hauptbestandteile CaO—Al_2O_3—SiO_2—Fe_2O_3 berücksichtigt und auf 100 % umrechnet. Es sollen daher für Fe_2O_3 die Grenzzahlen 1 % und $5\,^1/_2$ % genommen werden. In dem Tetraeder sind Mischungen gleichen Gehaltes an Eisenoxyd durch Ebenen parallel der Grundfläche CaO—SiO_2—Al_2O_3 dargestellt. Als Spuren dieser Ebenen hat man in Fig. 1 daher die Geraden PQ und NO.

Das räumliche Gebiet, in dem Mischungen enthalten sind, die Zemente darstellen können, ist jetzt genau umschrieben und zwar mufs man einen Körper konstruieren, der die gezeichneten Begrenzungsflächen berührt, welche den maximalen oder minimalen Grenzwerten für Zement entsprechen.

Dieses ist geschehen in Fig. 2. Mit Hilfe der darstellenden Geometrie ist die Konstruktion leicht auszuführen.[1] Es wurde zu-

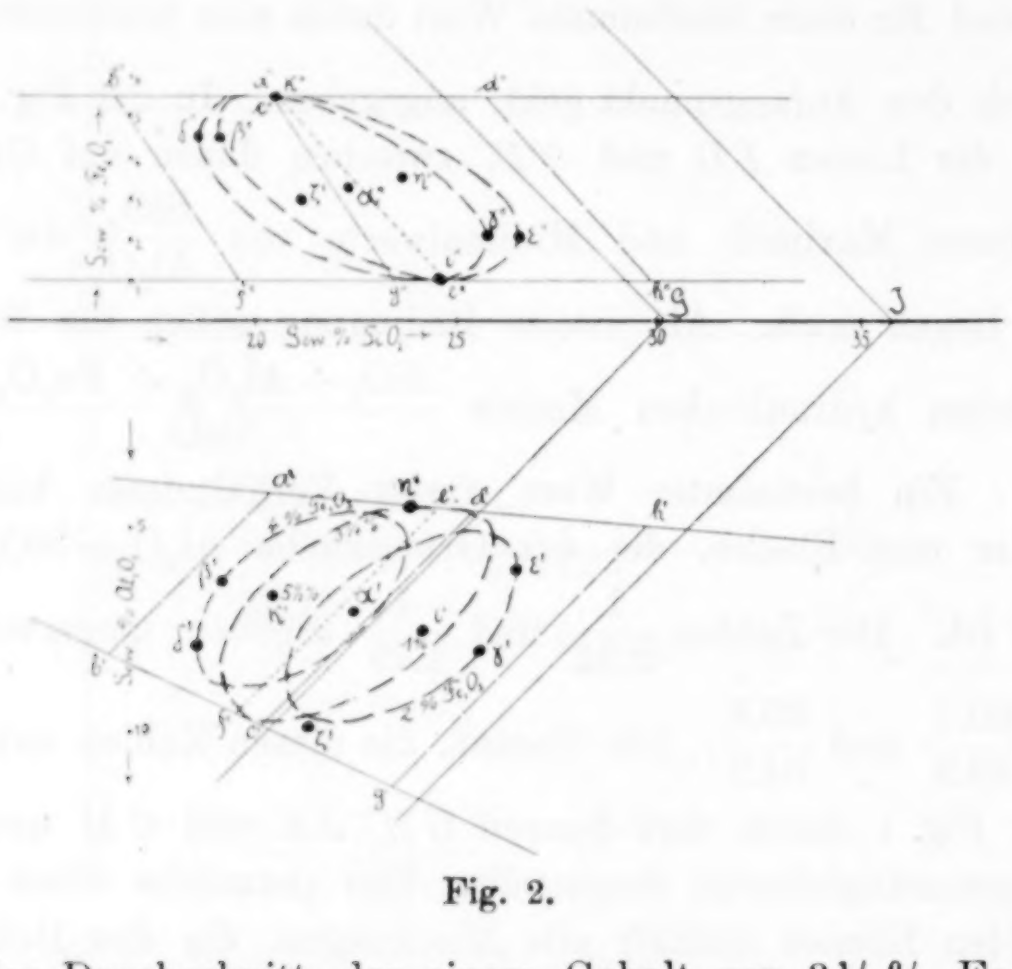


Fig. 2.

nächst der Durchschnitt, der einem Gehalt von $3^1/_4\,\%$ Fe_2O_3 entspricht, in dem unteren Teil der Figur aufgesucht und eine ellipsenartige Kurve konstruiert, welche die Seiten berührte. Diese Kurve ist die gröfsere der drei Ovale im unteren Teile der Figur. Sodann wurde der Durchschnitt gesucht, der in der unteren Projektion die Gerade $\alpha' F$ ergibt, wenn α der Mittelpunkt des Körpers ist. In der seitlichen Projektion kann man dann den ellipsenartigen Körper $\iota'' \gamma'' \varkappa'' \beta''$ konstruieren. Unter Benutzung dieser ellipsenartigen Figur lassen sich dann andere Projektionen im unteren Teil von Fig. 2 finden. Zwei dieser sind ihrer ungefähren Form nach dargestellt. Sie entsprechen einem Gehalt an Fe_2O_3 von 2 und

[1] Die Konstruktion ergibt einen Körper mit den Ecken $a\,b\,c\,d\,e\,f\,g\,h$ und den entsprechenden Projektionen auf den beiden Ebenen ($a'\,b'\,c'\,d'\,e'\,f'\,g'\,h'$ und $a''\,b''\,c''\,d''\,e''\,f''\,g''\,h''$). In diesen ist ein runder Körper hineinzulegen, der die Seitenflächen berührt.

4%. Zu dieser unteren Figur gehört dann noch als seitliche Projektion eine ellipsenartige Figur, welche von der Seite gesehen der Umrandung des Körpers entspricht.

Diese Figuren, die also Projektionen auf die Grundfläche und Seitenfläche sind, sind dann in die Fig. 1 übertragen und es ist höchst bemerkenswert, wie klein das Gebiet in den Vierstoffmischungen ist, das Portlandzemente umfafst. Die Konstruktion geht zwar nur auf die Zahlen für 1909 zurück, doch dürften die angenommenen Grenzzahlen wohl wenig von anderen abweichen.

Aus den Figuren lassen sich dann gewisse Werte ableiten, die den Höchst- und Mindestwerten der vier Bestandteile CaO—Al_2O_3—SiO_2—Fe_2O_3 entsprechen und mit dem Mittelwerte zusammen folgende sind:

		Bezeichg.	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
1.	Mittelwert . . .	α	67.3	7.15	22.3	3.25
2.	CaO-Höchstwert .	β	70.0	6.4	19.1	4.5
3.	CaO-Mindestwert .	γ	64.2	8.0	25.8	2.0
4.	SiO_2-Mindestwert .	δ	68.9	8.0	18.6	4.5
5.	SiO_2-Höchstwert .	ε	65.4	6.0	26.6	2.0
6.	Al_2O_3-Mindestwert.	η	68.5	4.5	23.5	3.5
7.	Al_2O_3-Höchstwert .	ζ	66.0	10.0	21.0	3.0
8.	Fe_2O_3-Mindestwert	ν	67.3	7.6	24.1	1.0
9.	Fe_2O_3-Höchstwert .	$\varkappa$	67.4	6.7	20.4	5.5

Binäre und ternäre Verbindungen in dem Vierstoffsysteme CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3.

Die vorhergehende Betrachtung war nötig um das Gebiet festzulegen, welches bei der Untersuchung von Portlandzement in Frage kommt. Bei der Beschränkung auf dieses Gebiet scheiden naturgemäfs die meisten Verbindungen aus, die es in dem Vierstoffsysteme gibt. Es soll daher auf diese Verbindungen hier auch nur kurz eingegangen werden.

Die Anwesenheit verschiedener Verbindungen im Zementklinker ist aber vollständig sicher, deshalb soll auch auf die Annahme, dafs der Zementklinker im wesentlichen eine isomorphe Mischung von CaO—SiO_2—Al_2O_3 sei, wie sie z. B. Rohland[1] vertritt, hier nicht

[1] Rohland bezeichnet neuerdings den Zement als eine Adsorptionsverbindung des CaO. Was man sich dabei denken soll, ist mir nicht klar geworden.

weiter eingegangen werden. Diese Annahme ist schon deshalb falsch, weil die Zweistoffsysteme keine isomorphen Mischungen sind, sondern eine Reihe scharf definierter Verbindungen bilden. Das gleiche mufs daher auch in den Dreistoffsystemen der Fall sein.[1]

Die Fig. 1 zeigt deutlich, dafs von den Zweistoffsystemen für die Beurteilung des Klinkers das System $CaO—SiO_2$ am wichtigsten ist und dafs die bei diesem vorkommenden kalkreichen Verbindungen auch im Klinker enthalten sein können. In Fig. 3 ist daher dieses System gezeichnet, wie es die Untersuchungen von Day, Shepherd und Wright ergeben haben.[2] Die Figur enthält die beiden Verbindungen $CaO.SiO_2$ und $2CaO.SiO_2$, beide in mehreren Modifikationen. Das Tricalciumsilikat $3CaO.SiO_2$ und der Åkermanit ($4CaO.3SiO_2$ oder $3CaO.2SiO_2$) finden sich in dem Zustandsdiagramme nicht. Neuerdings werden sie aber von Shepherd und Rankin auch als feste Phasen im binären Systeme angenommen, obwohl sie in dem reinen binären Systeme „niemals eine Andeutung“ dieser Bestandteile gefunden haben. Erst bei Zusatz eines dritten Stoffes erhielt man diese Verbindung, und zwar sehr leicht. Ich halte sie daher für ternäre Verbindungen, indem das vermeintliche Tricalciumsilikat noch Tonerde und der Åkermanit

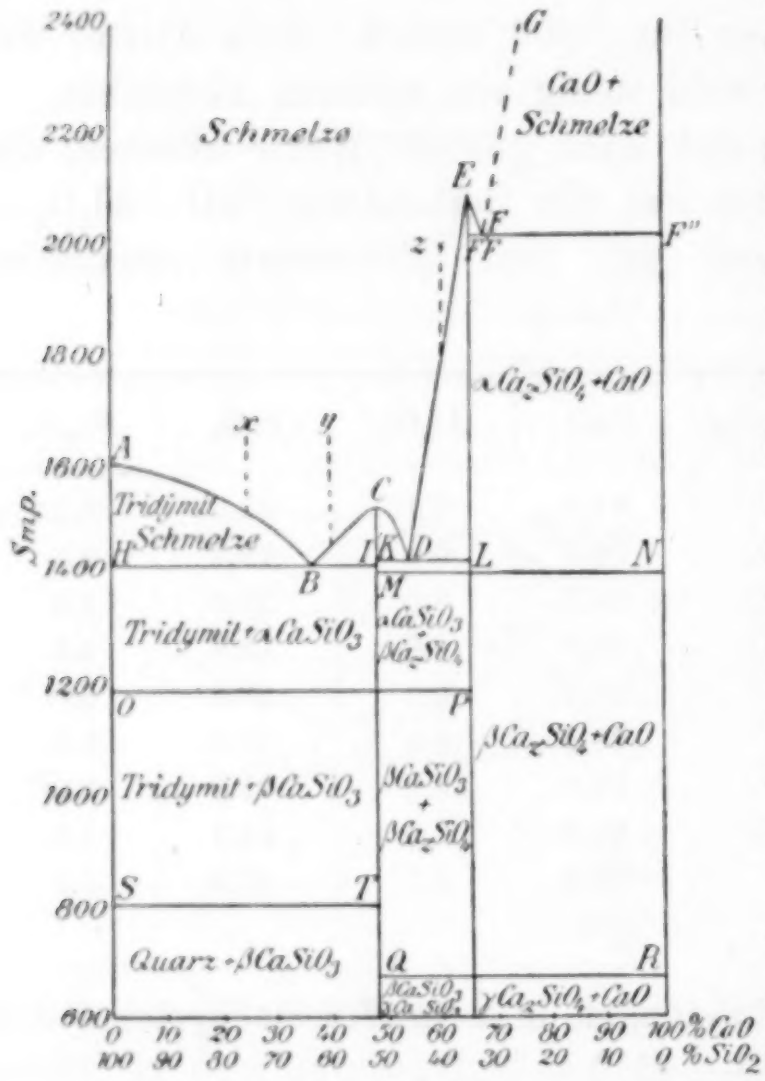


Fig. 3.

Das System $CaO—SiO_2$.

---

[1] Von der wunderhübschen Konstiutionsformeln des Herrn Dr. Asch, Die Silikate, Verlag v. Julius Springer 1911), gilt dasselbe. Die Auffassung des Zementes als einheitliche Verbindung bei der grofsen Verschiedenheit seiner Zusammensetzung zeigt von gänzlicher Unkenntnis der Phasenlehre.

[2] *Am. Journ. Sc.* [4] **22** (1906), 265. — Tschermaks Min. u. Petr. Mitt. **26** (1907), 265.

vielleicht noch Magnesiumoxyd[1] enthält. Das Vorhandensein einer wirklich binären Verbindung, die aber erst im ternären Systeme nachgewiesen werden kann, ist doch zu unwahrscheinlich, um so mehr als sie auch niemals im reinen Zustande hergestellt werden konnte. Das vermeintliche Tricalciumsilikat ist vermutlich die von mir gefundene und weiter unten beschriebene ternäre Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$.

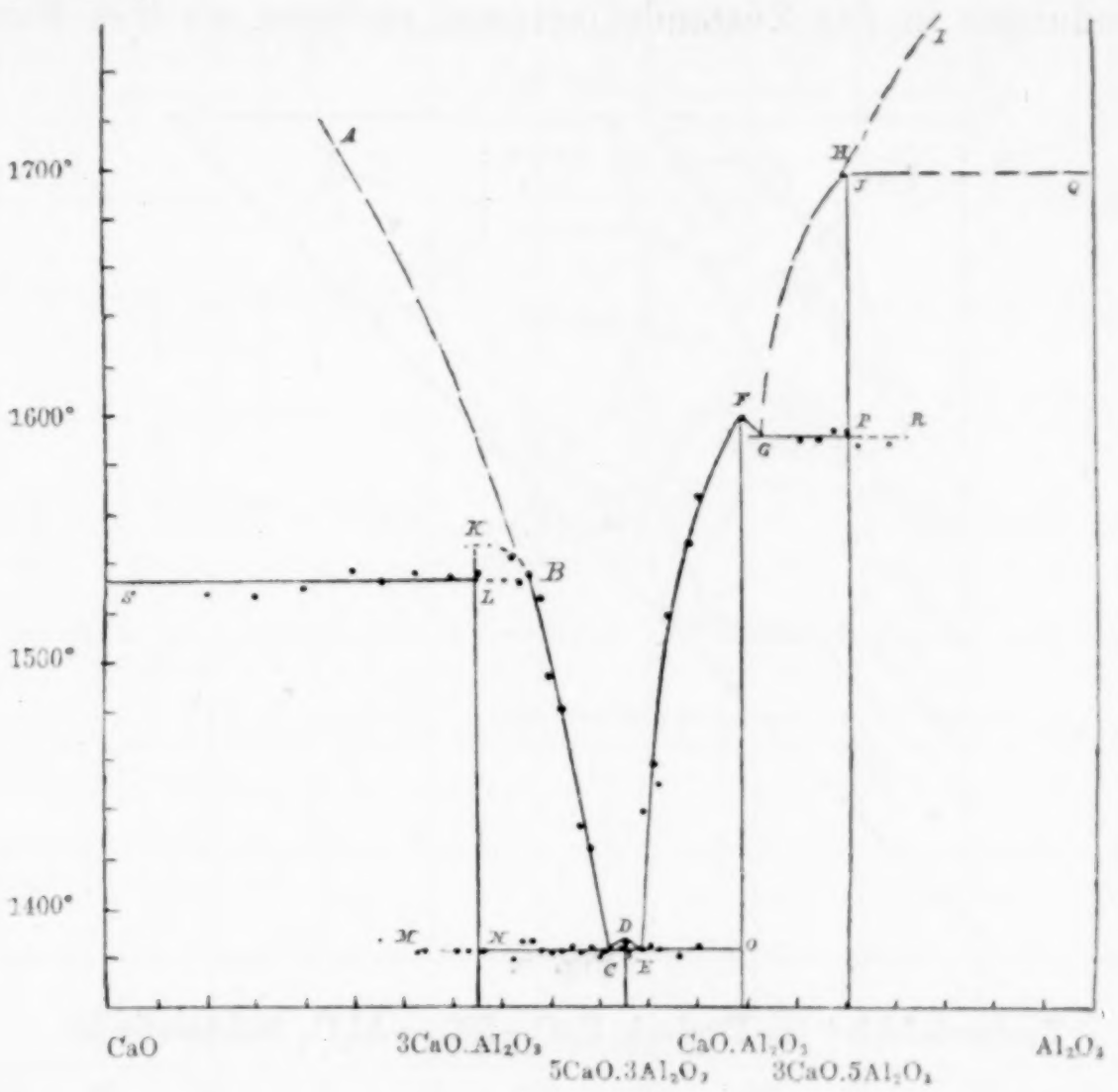


Fig. 4.

In dem Systeme Al_2O_3—SiO_2[2] hat man nur eine Verbindung synthetisch dargestellt, die in mehreren Formen auftritt, während zwischen CaO und Al_2O_3 verschiedene Verbindungen nachgewiesen wurden: $3CaO.Al_2O_3$, $CaO.Al_2O_3$ und $3CaO.5Al_2O_3$. Aufserdem soll auch noch, wie Fig. 4 zeigt, $5CaO.3Al_2O_3$ eine Verbindung sein. Das geringe Maximum des Schmelzpunktes in grofser Nähe zweier Eutektika ist aber zu ungenau um beweisend zu wirken.

An ternären Verbindungen im Systeme CaO—Al_2O_3—SiO_2 sind

[1] Shepherd und Rankin, *Am. Journ. Sc.* **28** (1909).

[2] Åkamanit enthält nach den Analysen (Hintze, Mineralogie, II. Bd., 1893, S. 1589) 9—11.87 % MgO.

verschiedene in der Natur gefunden worden: der Meionit, $4CaO.6SiO_2.3Al_2O_3$, Sarkolith, $7CaO.6SiO_2.2Al_2O_3$, Gehlenit, $3CaO.2SiO.Al_2O_3$, Anorthit, $CaO.2SiO_2.Al_2O_3$, Grossular, $3CaO.3SiO_2.Al_2O_3$. Von diesen hat man aber einige synthetisch nicht herstellen können. Auch mir gelang es z. B. nicht, eine Verbindung, die nach der üblichen Formel des Gehlenits zusammengemischt war, nach dem Schmelzen als Verbindung festzustellen. In welcher Art sich diese Verbindungen in das Zustandsdiagramm einfügen, ob ihre Formeln

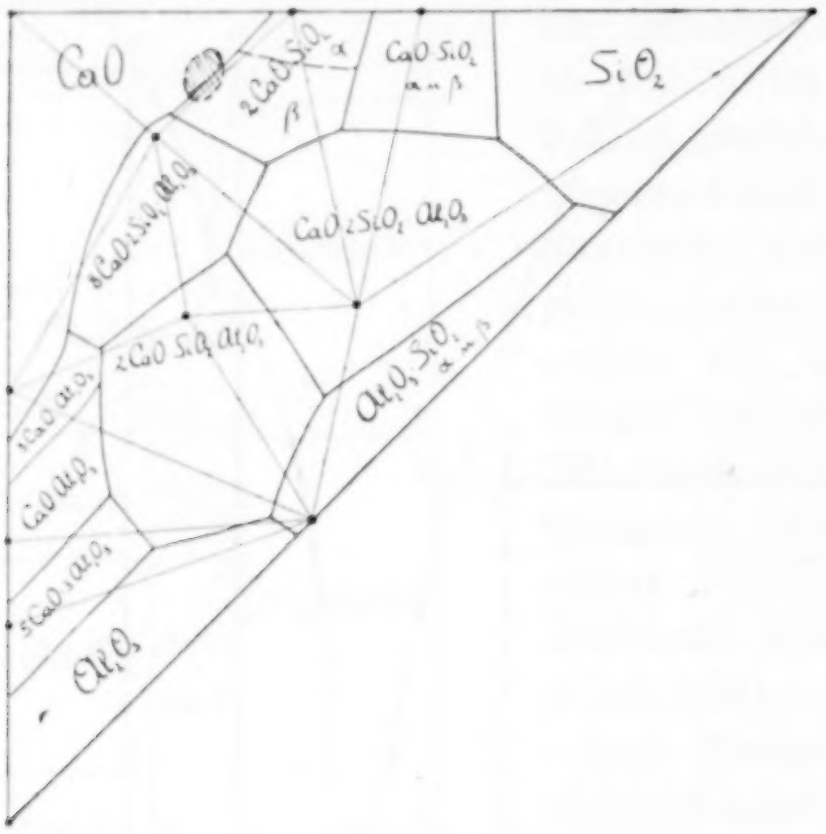


Fig. 5.

Zustandsfehler im Dreieck $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ (schematisch).

überhaupt richtig sind und welche Rolle bei ihrer Bildung möglicherweise der Druck spielt) z. B. beim Grossular) ist daher noch ganz unbestimmt.

Synthetisch hergestellt ist von den natürlichen tertiären $CaO—Al_2O_3—SiO_2$-Verbindungen bisher lediglich der Apathit, $CaO.2SiO_2.Al_2O_3$. Aufserdem hat Boudouard[1] eine Verbindung $2CaO.SiO_2.Al_2O_3$ hergestellt. Zu dieser gesellt sich als dritte die von mir gefundene Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$.

Die Lage der angegebenen binären und ternären Verbindungen im Dreieck $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ zeigt Fig. 5, auf die weiter unten noch näher eingegangen werden soll.

[1] Boudouard, Rev. d. Métall 1905, p. 462.

Nimmt man zu den vorhergehenden noch Fe_2O_3 hinzu, so wären noch die binären Systeme Fe_2O_3—CaO, Fe_2O_3—SiO_2, Fe_2O_3—Al_2O_3 und die ternären Systeme F_2O_3—CaO—SiO_2, Fe_2O_3—CaO—Al_2O_3 und Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2 zu betrachten. Man sieht aus der Fig. 1, dafs für die Konstitution des Klinkers nur Fe_2O_3—CaO und von

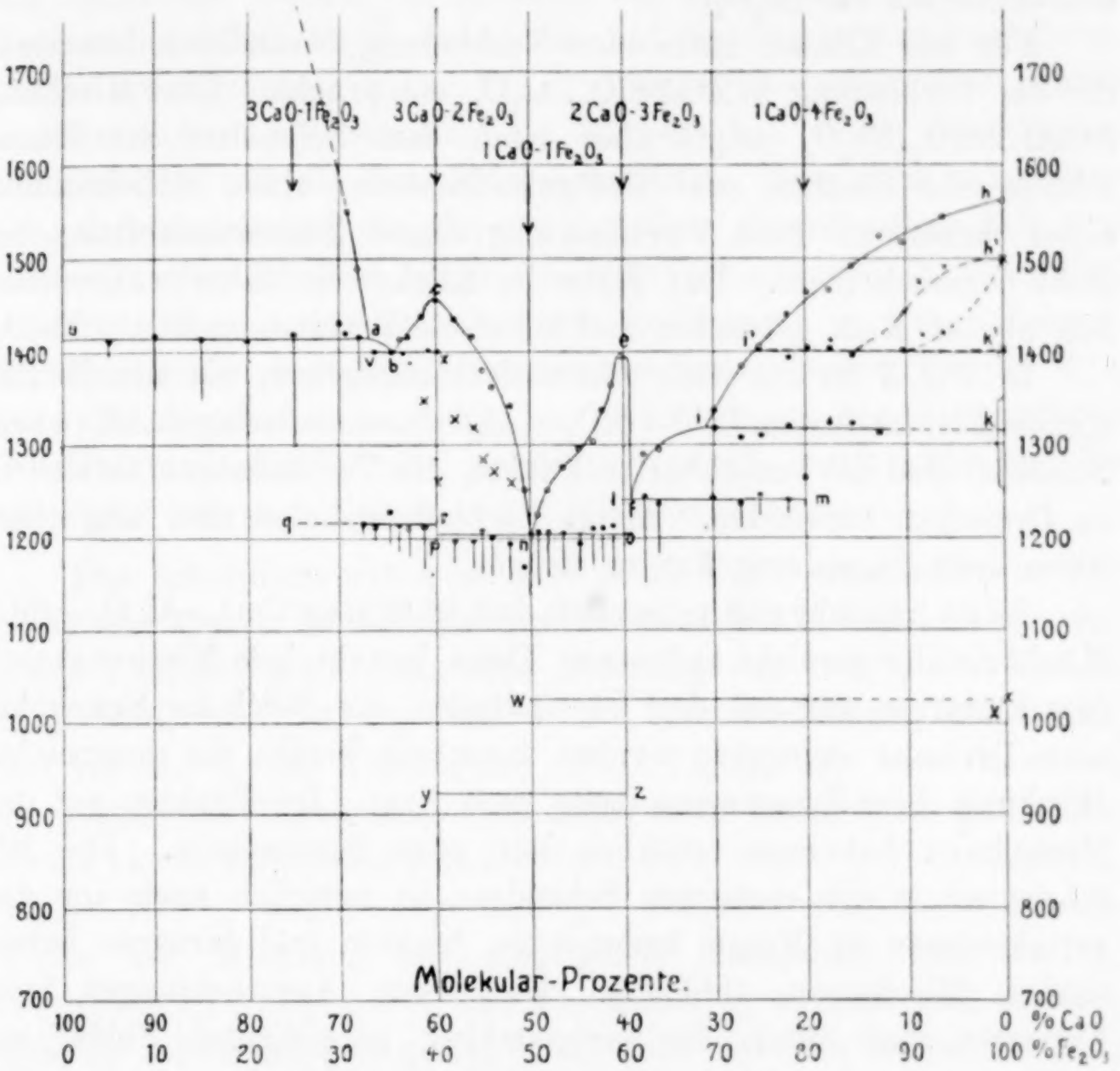


Fig. 6.

Das System CaO—Fe_2O_3.

den ternären nur Fe_2O_3—CaO—SiO_2 Interesse hat. Es sollen daher auch diese nur kurz erwähnt werden. Das System Fe_2O_3—CaO ist in Fig. 6 nach den Untersuchungen von HILPERT und KOHLMEYER[1] dargestellt. Dasselbe zeigt noch manche Ungenauigkeiten. Ob wirklich alle angegebenen Verbindungen als solche bestehen, scheint fraglich. Für den Klinker käme nur die kalkreichste Verbindung, also $3CaO.Fe_2O_3$ in Frage.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 4581.

Was sodann das ternäre System Fe_2O_3—CaO—SiO_2 angeht, so liefse sich vermuten, dafs es dem Systeme Al_2O_3—CaO—SiO_2 ähnlich wäre. Man kennt auch Verbindungen, die den Tonerdeverbindungen vollständig analog sind, so z. B. der Kalkeisengranat dem Grossular, jedoch hat man im ganzen für Fe_2O_3 viel weniger Verbindungen als für Al_2O_3.

Für den Klinker hätte eine Verbindung besonderes Interesse, die der Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ entspräche. Eine Mischung $8CaO.2SiO_2.Fe_2O_3$ zeigte aber nach dem Schmelzen im Dünnschliffe sehr deutlich zwei Gefügetrockenteile, einen rötlichen und einen farblosen. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung besteht demnach nicht. Das Eisen im Klinker ist daher wahrscheinlich nur an Kalk gebunden und bildet die Verbindung $3CaO.Fe_2O_3$.

In Fig. 5 ist nur noch schematisch angegeben, wie sich die Zustandsfelder im System CaO—SiO_2—Al_2O_3 aneinanderlagern könnten. Zunächst sind die benachbarten Punkte, die Verbindungen darstellen, zu Dreiecken verbunden. Einige Verbindungslinien sind möglicherweise auch in anderer Art zu ziehen.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dafs im System CaO—Al_2O_3—SiO_2 Mischkristalle garnicht auftreten. Dann besteht jede Mischung nach dem Erstarren aus den drei Bestandteilen, die durch die Eckpunkte eines Dreiecks angegeben werden, innerhalb dessen die untersuchte Mischung ihrer Zusammensetzung nach liegt. Bei Punkten auf den Grenzlinien hat man natürlich nur zwei Bestandteile. Die Mischungsart in den erstarrten Schmelzen ist natürlich noch von den verschiedenen in Frage kommenden binären und ternären eutektischen Mischungen abhängig. Die ersten Ausscheidungen beim Erstarren sind durch die unregelmäfsig gezeichneten Felder angegeben, die der Phasenlehre entsprechend höchstens zu dreien in einer Ecke zusammenstofsen. Die Gebiete sind nur schematisch gezeichnet und entsprechen nicht etwa bestimmten Versuchen.

Die Verbindungen im Portlandzementklinker, aufser dem Alit.

Von den Verbindungen, die im Klinker vorkommen, wurde schon $3CaO.Fe_2O_3$ als diejenige erwähnt, die das gesamte Eisenoxyd enthält. Eine ternäre Verbindung aus CaO—SiO_2—Fe_2O_3 kommt nicht in Frage, weil dieselbe zu wenig CaO enthalten würde, aus gleichem Grunde erscheint auch eine ternäre Verbindung im System CaO—Fe_2O_3—Al_2O_3, z. B. die von Le Chatelier angenommene Verbindung $3CaO.Fe_2O_3.Al_2O_3$, ausgeschlossen. Um nun

die Verbindungen festzustellen, die aufser der eisenhaltigen in Frage kommen, darf man nicht einfach das Gebiet berücksichtigen, welches die Projektion des als Klinkergebiet nachgewiesenen räumlichen Körpers ergibt. Dieses liegt, wie Fig. 1 zeigt, vollständig in dem Dreieck CaO—$2CaO.SiO_2$—$8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$. Man mufs vielmehr das räumliche Gebiet des Klinkers von dem Punkte aus, der der Verbindung $3CaO.Fe_2O_3$ entspricht, auf die Grundebene projizieren. Dieses ist geschehen in der Fig. 1a, wobei die schraffierte Fläche gewissermafsen den Schatten des Körpers von einem leuchtenden Punkte in C auf die Grundfläche darstellt. Man sieht sehr deutlich, dafs das Gebiet die Gerade AB eben überschreitet, dafs also bei kalkarmen Klinkern nicht die drei Verbindungen A, B und F, sondern aufser A und B eine dritte kalkärmere in Frage kommt. Die Forderung eines Mindestwertes des hydraulischen Moduls, d. i. eines Mindestwertes an Kalk im Verhältnis zu den drei anderen Grundbestandteilen ist also ziemlich identisch, damit nicht über die Linie AB aus dem Gebiet AFB hinüberzugehen.

Das schraffierte Stück ist auch in die Fig. 5 eingezeichnet. Wie wenig das Gebiet aufserhalb des Dreiecks FAB liegt, zeigen folgende Zahlen. Wählt man eine Mischung von 49.0% der Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$, von 47.5% der Verbindung $2CaO.SiO_2$ und von 3.5% der Verbindung $3CaO.Fe_2O_3$, also eine Mischung die gerade die Verbindung CaO nicht mehr enthält, so erhält man für die vier Grundbestandteile die Werte CaO: 65.20%; SiO_2: 25.35%; Al_2O_3: 7.45% und Fe_2O_3: 2.00%. Schreibt man hierneben die Werte der Mischung mit niedrigstem Kalkgehalt CaO: 64.2%; SiO_2: 25.8%; Al_2O_3: 8.0%, und Fe_2O_3: 2.0%, so sieht man deutlich, dafs die Abweichungen gering sind, dafs also die letzte Mischung nur ganz wenig aufserhalb des Dreiecks FAB liegt.

Man erkennt also deutlich, dafs aufser der Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ noch $2CaO.SiO_2$, $3CaO.Fe_2O_3$ und CaO in Klinker enthalten sein können. Die Verbindung CaO ist der geringste Bestandteil und kann auch fehlen. In seltenen Fällen tritt bei sehr kalkarmen Verbindungen an die Stelle von CaO eine kalkärmere ternäre Verbindung, vielleicht $CaO.2SiO_2.Al_2O_3$, falls nicht noch andere Verbindungen mit höherem Kalkgehalt (Gehlenit) vorhanden sind.

Die folgende Tabelle zeigt in welchem Gewichtsverhältnis die vier Bestandteile in den Grenzmischungen α—$\varkappa$ enthalten sind:

	$8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$	$2CaO.SiO_2$	$3CaO.Al_2O_3$	CaO	$CaO.2SiO_2.Al_2O_3$
α (Durchschnittsmischung	47.15	39.7	5.75	7.4	—
β (CaO — Maximum) . .	42.2	33.1	8.0	16.7	—
γ (CaO — Minimum) . .	43.4	49.3	3.5	—	3.8
δ (SiO_2 — „) . .	52.6	26.4	7.9	13.1	—
ε (SiO_2 — Maximum) . .	39.5	55.8	3.5	1.2	—
η (H_2O_3 — Minimum) . .	29.6	52.1	5.9	12.4	—
χ (H_2O_3 — Maximum) . .	65.8	26.4	5.3	2.5	—
ι (Fe_2O_3 — Minimum) .	49.9	43.6	1.8	4.7	—
$\varkappa$ (Fe_2O_3 — Maximum) .	44.1	35.8	4.1	10.5	—

Man erkennt, dafs der Hauptbestandteil die Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ ist. In den meisten der angegebenen Mischungen, ist sie der Hauptbestandteil. Nach dieser ist $2CaO.SiO_2$ ein Bestandteil von fast gleicher Wichtigkeit.

Von den verschiedenen Formen der Verbindung $2CaO.SiO_2$ kommt die aus dem Schmelzflufs entstehende α-Form im Klinker vermutlich nicht vor, da sie nur bei höherer Temperatur beständi ist. Der Schmelzpunkt des Klinkers dürfte diese Umwandlungstemperatur nicht erreichen, so dafs die für den Zement wichtigen Formen von $2CaO.SiO_2$ die β- und vielleicht die γ-Form sind. Der Gehalt an CaO ist in den kalkreichsten Klinkern ziemlich hoch 16.7%, kann aber in den kalkarmen vollständig verschwinden. Die Verbindung $3CaO.Fe_2O_3$ tritt naturgemäfs besonders in eisenreichen Klinkern auf und kann einen Gehalt bis zu fast 10% ausmachen.

Nach der bisher herrschenden Ansicht ist CaO in freiem Zustande nicht im Klinker enthalten. Diese Ansicht stützt sich im wesentlichen darauf, dafs nach den Eigenschaften des Zementes die Anwesenheit des gewöhnlichen gebrannten Kalkes im Klinker nicht möglich wäre. Doch ist hierzu zu bemerken, dafs der hoch erhitzte oder gar aus dem Schmelzflufs entstehende Kalk sich wesentlich anders als der gewöhnliche gebrannte Kalk verhält. Er verbindet sich nur langsam mit Wasser. Die Anwesenheit von freiem Kalk im Klinker ist daher durchaus möglich.

Der Alit, $8CaO.2SiO_2.Al_2.O_3$.

Die wichtigste Verbindung im Zementklinker ist die Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$. Es soll daher hier gezeigt werden, wie dieselbe

als solche bewiesen wurde, und welche Eigenschaften dieselbe besitzt. Im einzelnen sind die Versuche noch zu ergänzen.

Nach den bisherigen Untersuchungen von BOUDOUARD,[1] RIEKE,[2] SHEPHERD und RANKINE[3] ist $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ keine Verbindung. Den beiden ersten Forschern mufsten diese Verbindungen entgehen, da ihre Versuche zu ungenau waren. SHEPHERD und RANKIN hätten sie wohl finden können, doch haben sie trotz der vielen Mischungen, die sie untersuchten, die vorliegenden allem Anschein nach zufällig nicht hergestellt. Nach ihren übrigen Untersuchungen soll $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ eine Mischung von $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$ und $3CaO.Al_2O_3$ sein und zwar wäre sie zufällig gerade eine solche nach den Molekulargewichten dieser Körper. Ihre Entstehung aus dem Schmelzflufs wäre dabei besonders interessant, indem keine dieser Verbindungen die erste Ausscheidung darstellte. Es bildete sich vielmehr zuerst CaO, der sich dann beim Erkalten weiter mit der Schmelze umsetzte, so dafs nach vollständigem Erstarren im Gleichgewichtszustand obige drei Verbindungen vorhanden wären. Würde aber der Gleichgewichtszustand nicht vollständig erreicht, so träte zu den drei Verbindungen noch CaO als vierte hinzu.

Man hätte dann für $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ ein Gemisch von vier Verbindungen. Dem widerspricht vollständig das Resultat meiner Versuche.

Der Beweis von $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ als Verbindung wurde thermisch und optisch geführt.

Für die thermische Untersuchung wurde eine sehr genaue Abkühlungskurve aufgenommen. Wie bekannt und zuerst an dem System $HCl—FeCl_3—Al_2O$ untersucht, lassen sich in ternären Systemen ohne Mischkristalle chemische Verbindungen von zwei verschiedenen Arten unterscheiden. Die erste Art Verbindung schmilzt kongruent, bei ihr ist ein Gleichgewicht zwischen der festen Verbindung und einer Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung möglich. Die zweite Art schmilzt inkongruent, ein Gleichgewicht zwischen Verbindung und Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung ist nicht möglich. Der Schmelzpunkt einer kongruent schmelzenden Verbindung ist ein Maximum im Schmelzpunktsdiagramm, der einer inkongruent schmelzenden Verbindung nicht. Wegen der Nähe der hoch-

---

[1] Rev. d. Métall 1905, p. 462; Journ. of the Iron and Steel Ind. 1905 I, p. 370.

[2] *Stahl u. Eisen* 28 (1908 I), 17.

[3] l. c.

schmelzenden Verbindungen CaO und $2CaO.SiO_2$, wäre ein inkongruenter Schmelzpunkt von $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ nicht unmöglich gewesen. Der Nachweis einer bestimmten Verbindung hätte sich damit sehr erschwert. Es stellte sich jedoch heraus, dafs die Verbindung einen kongruenten Schmelzpunkt hatte. Derselbe liegt bei 1382° und ist höher als der benachbarter Mischungen, deren Schmelzpunkte hier nicht angegeben sind. Die aufgenommene Abkühlungskurven sind unten angegeben. Der Schmelzpunkt ist von einer für Silikate ungewöhnlichen Schärfe.

Der Versuch wurde folgendermafsen angestellt. In einem kleinen Iridiumtiegel, der so konstruiert war, dafs der Boden entfernt und die Seitenfläche auseinandergebogen werden konnte, wurde zunächst mit dem Wasserstoff-Sauerstoffgebläse eine Mischung der Zusammensetzung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ aus chemisch reinen Substanzen (Kahlbaum) niedergeschmolzen. Alsdann wurde der Tiegel auseinandergenommen und die Schmelze fein gepulvert. Dieses Pulver wurde alsdann von neuem im Iridiumtiegel geschmolzen, nachdem ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodiumdraht in den Tiegel eingeführt war. Zum Schmelzen wurde ein besonders konstruierter elektrischer Ofen mit gepulverter Retortenkohle als Widerstand benutzt. Der Iridiumtiegel steckte in einem zylinderförmigen Magnesittiegel von 7 cm Höhe und 4 cm Weite und dieser in einem zweiten Magnesittiegel von 6 cm Durchmesser, dessen Boden entfernt war. Der gröfsere Tiegel war von der gepulverten und gesiebten Retortenkohle direkt umgeben. Nach oben war der innere Tiegel vermittels eines senkrecht durchschnittenen Deckels aus schwerschmelzbarer Masse verschlossen. Durch diesen Deckel gingen die mit Quarzröhrchen geschützten Drähte des Thermoelementes. Im Tiegel war das Thermoelement natürlich nicht weiter geschützt, sondern es befand sich die Lötstelle direkt in der schmelzenden Masse. Der elektrische Ofen, der zum Schmelzen benutzt wurde, ist bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben[1] von 30—40 Volt. Es war leicht mit Wechselstrom und Stromstärken zwischen 50 und 100 Amp. die gewünschte Schmelztemperatur zu erhalten. Die Substanz wurde durch Erhitzen auf etwa 1650° bis 1700° geschmolzen und der Temperaturabfall mittels eines Millivoltmeters (Siemens & Halske) und eines Chronographen sehr genau beobachtet. Die zweite Lötstelle wurde durch siedendes Wasser auf 100° erwärmt. Es war zu diesem

[1] Metallurgie 1911, S. 604.

Zwecke ein Glasgefäfs hergestellt, welches erlaubte die Drahtenden von aufsen in mehr geschlossene Glasröhren einzuführen, deren Enden sich in dem siedenden Wasser befanden. Wenn man nicht stets Eis zur Verfügung hat, um die zweite Lötstelle auf 0° abzukühlen, ist diese Anordnung für genaue Messungen sehr praktisch. Der Siedepunkt des Wassers ist $100 + (p - 760)\,0.037$, weicht auch

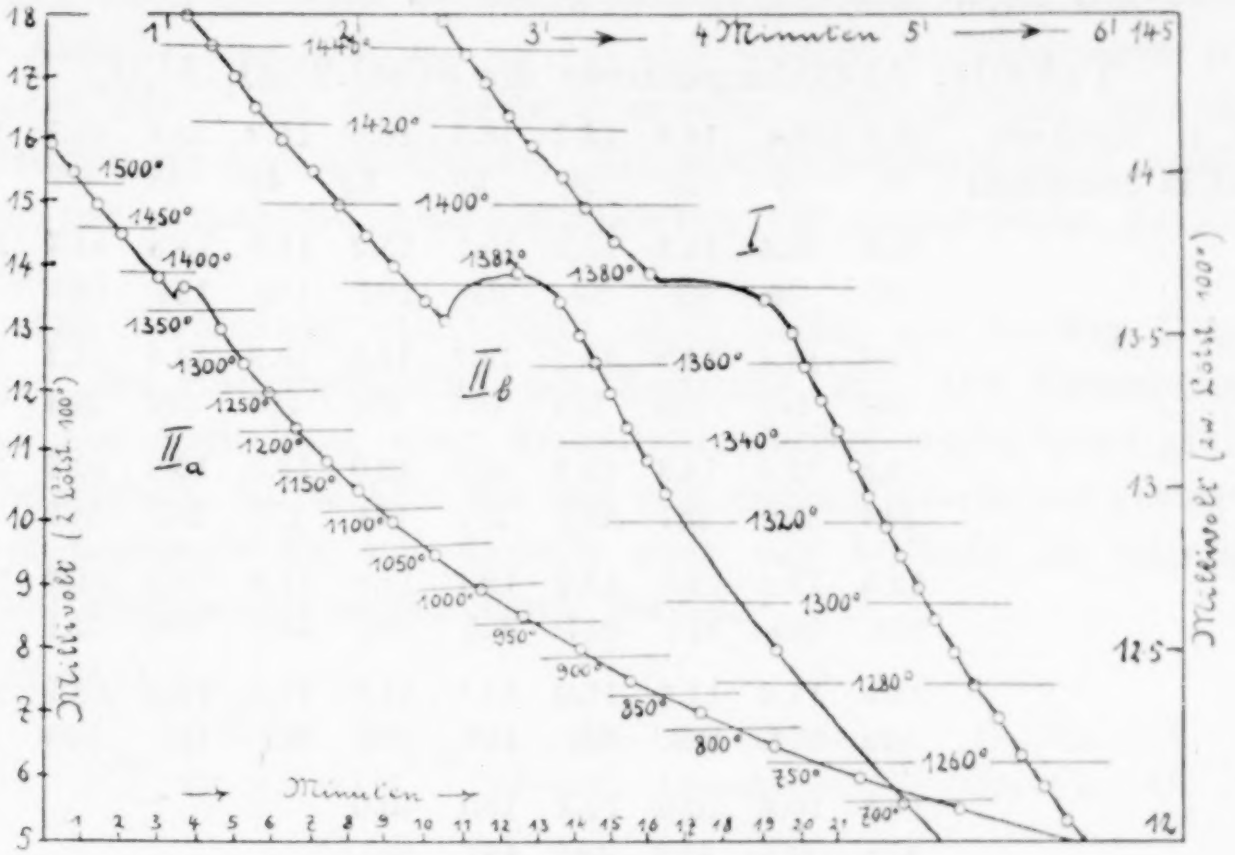


Fig. 7.

Abkühlungskurven der Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$.

bei einer starken Barometerschwankung von 10 mm nur etwa $^1/_3{}^0$ von 100° ab. Die Einführung einer Korrektur erscheint deshalb überflüssig. Auch der benutzte Chronograph, der aus einem Morseapparat hergestellt ist, ist bereits früher (Metallurgie) beschrieben. Die Zeit wurde in Intervallen von $^1/_{10}$ Millivolt, die etwa 4° entsprechen, registriert. Sie konnte auf weniger als 1 Sekunde genau bestimmt werden. Beobachtungsfehler waren also nur beim Ablesen der Temperatur vorhanden. Durch Benutzung einer Lupe wurden sie möglichst verringert.

Die folgenden beiden Tabellen geben die genauen Abkühlungskurven in bezug auf die abgelesenen Millivolt an. Sie wurden dann auf Temperatur umgerechnet und in Fig. 7 dargestellt. Die Umrechnung erfolgte unter Benutzung der Schmelzpunkte von chemisch reinem Silber, Gold und Palladium. Die für diese gefundenen Schmelzpunkte waren in guter Übereinstimmung mit der genau be-

kannten Beziehung zwischen Thermokraft und Temperatur. Die Kurven I und IIb zeigen den Verlauf der Abkühlungskurven in der Nähe des Schmelzpunktes, Kurve IIa über einem Temperaturintervall von 1550 bis 650°. Bei II war die Versuchsmenge gröfser und betrug 15—20 g. Der Schmelzpunkt ist aufserordentlich scharf und bei beiden Versuchen übereinstimmend. Bei II findet sich sogar eine Unterkühlung von ca. 10°.

Tabelle: Abkühlungskurven für $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$.

Nr. 1. Millivolt:	16.5	16.4	16.3	16.2	16.1	16.0	15.9	15.8	15.7	15.6
Zeit in Sekunden:	0	8	15	23	29	35	42	49	57	64
	15.5	15.4	15.3	15.2	15.1	15.0	14.9	14.8	14.7	14.6
	70	76	83	89	95	102	110	116	123	131
	14.5	14.4	14.3	14.2	14.1	14.0	13.9	13.8	13.7	13.6
	138	145	150	159	167	175	183	192	204	240
	13.5	13.4	13.3	13.2	13.1	13.0	12.9	12.8	12.7	12.6
	248	252	257	262	267	271	277	282	287	292
	12.5	12.4	12.3	12.2	12.1	12.0	11.9	11.8	11.7	11.6
	298	304	311	317	325	331	340	346	354	362
	11.5	11.4	11.3	11.2	11.1	11.0	10.9	10.8	10.7	10.6
	369	377	388	394	403	411	421	431	440	449
	10.5	10.4	10.3	10.2	10.1	10.0				
	458	466	475	486	497	507				
Nr. 2. Millivolt:	16.0	15.9	15.8	15.7	15.6	15.5	15.4	15.3	15.2	15.1
Zeit in Sekunden:	0	9	18	27	35	42	50	59	66	74
	15.0	14.9	14.8	14.7	14.6	14.5	14.4	14.3	14.2	14.1
	81	89	99	107	116	125	133	140	147	155
	14.0	13.9	13.8	13.7	13.6	13.53	13.685	13.6	13.5	
	165	174	182	191	201	208	225	244	249	
	13.4	13.3	13.2	13.1	13.0	12.5	12.0	11.5	11.0	10.5
	254	259	264	270	276	313	350	397	446	500
	10.0	9.5	9.0	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0	5.5	5.0
	555	618	683	759	839	929	1035	1149	1284	1449	1644

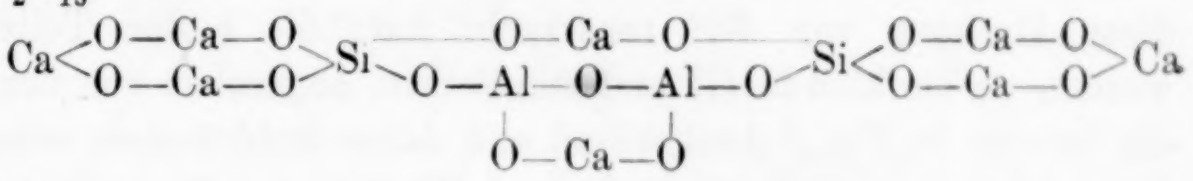
Ein einheitlicher Erstarrungspunkt für $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ ist damit gefunden.[1] Ein solcher kann nur auftreten bei Verbindungen oder

[1] In der *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1911**, 795—799 bespricht Doelter die Schwierigkeiten bei der Auffindung von Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der Silikate. Die vorstehende Kurve zeigt, dafs man sehr deutliche einheitliche Erstarrungstemperaturen finden kann, wenn man eine geeignete Anordnung wählt und vor allem die Mischung so hoch erhitzt hat, dafs sie wirklich geschmolzen war.

eutektischen Mischungen. Letztere sind ausgeschlossen, da der Mischung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_2$ benachbarte Mischungen erst bei tieferer Temperatur erstarren. Die Temperatur für diese sollen später zusammenhängend veröffentlicht werden. Dieses einheitliche Erstarren steht in gar keinem Einklang mit dem von SHEPHERD und RANKIN angegebenen Diagramm, nach welchem $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ eine Mischung wäre, die beim Erstarren in einem Zeitintervall erst CaO zur Ausscheidung brächte, an das sich weitere Verzögerungen verursacht durch die Ausscheidung anderer Verbindungen und das Aufzehren von CaO anschlössen. Ein solches Erstarren kann niemals auch nur annähernd Abkühlungskurven der angegebenen Art ergeben.

Die Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ stellt, wie die Fig. 1 u. 5 zeigen, den Hauptbestandteil des Zementes, den Alit TÖRNEBÖHMS dar. Die Aufstellung einer Konstitutionsformel macht keine grofse Schwierigkeit, dürfte aber wie fast alle solche Formeln nur geringen Wert besitzen. Es soll deshalb auch nur beiläufig die folgende Konstitutionsformel angenommen werden:

$Ca_8Si_2Al_2O_{15}$ =



Die erhaltene Schmelze ist weifs mit einem Stich ins grünliche. Wird sie mehrfach im Iridiumtiegel geschmolzen, so nimmt sie das verdampfende Iridium auf und nimmt eine dunkle bis schwarze Färbung an. Sie ist hart und läfst sich leicht pulvern.

Der Alit reagiert stark mit Wasser. Läfst man ihn längere Zeit an feuchter Luft liegen, so findet an einzelnen Stellen eine Veränderung der Kristalle unter Ausscheidung eines weifsen Körpers statt. Wird ein Dünnschliff, dem das Deckgläschen fehlt, in Wasser gelegt, so scheidet sich sehr bald eine weifse Masse ab, die sich leicht vom Objektträger abspülen läfst. Es ist dieses offenbar Calciumhydroxyd in nicht kristalliner Form. Der Rückstand besteht aus kleinen (Durchmesser kleiner als 0.001 mm) gleichartigen schwach doppelbrechenden Kristallen, die sich auch bei längerem Liegen in Wasser nicht weiter verändern. Auf der Tafel III zeigt Fig. 4 ein photographisches Bild derselben in 320facher Vergröfserung. Die Reaktion des Alits mit Wasser läfst sich vermutlich durch eine Gleichung:

$8CaO.2SiO_2.Al_2O_3 + aq = xCa(OH)_2 + (8-x)CaO.2SiO_2.Al_2O_3.yH_2O$

ausdrücken.

Die Werte von x und y sind noch festzustellen, letzterer ist möglicherweise gleich Null. Die durch diese Gleichung dargestellte Reaktion ist wohl die wichtigste beim Einwirken von Wasser auf Zementklinker.

Eine Bestätigung der Einheitlichkeit von $8CaO.2SiO_3.Al_2O_3$ wurde noch durch die mikroskopische Untersuchung erbracht. Ein Dünnschliff des Alits, [ohne Anwendung von Wasser hergestellt von Voigt und Hochgesang, Göttingen,] zeigt sehr deutlich die einheitliche Struktur. Eine genauere Untersuchung der optischen Eigenschaft steht noch aus. Die Kristalle, die vermutlich rhombisch sind, erreichen eine Gröfse von 0.04 mm, sie sind anscheinend optisch negativ und zeigen gleiche Interferenzfarben. Die photographischen Bilder der Tafel III zeigen in der Fig. 1, 2 und 3 das gleiche Stück des Schliffes in 100facher Vergröfserung. Nr. I ist mit Benutzung eines Nikols, II und III bei gekreuzten Nikols aufgenommen. Bei II und III ist der Objekttisch über 45° gegeneinander gedreht. Man erkennt an einzelnen Kristallen deutlich die Veränderung, die diese Drehung von 45° verursacht hat: die hellen Teile von II wurden zu dunklen in III und umgekehrt, abgesehen von den Stellen, die bereits in Fig. 1 dunkel sind und daher Hohlräumen entsprechen. Diese bleiben natürlich bei II und III dunkel. Es erweist sich also auch durch die optische Untersuchung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ als einheitlicher Körper.

Zu untersuchen ist natürlich auch noch der Einflufs den das Brennen bis zur Sinterung, im Gegensatz zum Schmelzen auf die Bildung des Alits aus seinen Bestandteilen hat.[1]

Eine Andeutung mehrerer Formen im Alit ist in dem thermischen und optischen Verhalten nicht zu finden.

Beziehungen zu früheren Untersuchungen.

Von früheren Untersuchungen wurde als zu ungenau die von Boudouard und Rieke bereits erwähnt. Letzterer glaubt verschiedene Verbindungen gefunden zu haben, die sich durch einen maximalen Schmelzpunkt auf den Linien $CaO—(Al_2O_3)_xSiO_2$ auszeichnen. Dieses ist natürlich nicht der Fall, da bei einer chemischen Ver-

[1] Eine Untersuchung hierüber ist soeben veröffentlicht. Wetzel, Mittlg. d. Königl. Materialprüfungsamt 1911, S. 355.

bindung ein Schmelzpunktsmaximum nicht nur auf diesen Linien vorhanden sein mufs, sondern auf allen Linien, die durch den betreffenden Punkt zu legen sind. Verschiedene der Maxima lassen sich zwanglos dadurch erklären, dafs sie auf Verbindungslinien zweier wirklicher Verbindungen liegen, z. B. $CaO.2SiO_2.Al_2O_3$—SiO_2; $CaO.2SiO_2.Al_2O_3$—$CaO.SiO_2$; $CaO.2SiO_2.Al_2O_3$—$2CaO.SiO_2$. Auch die Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ hat RIEKE in Händen gehabt. Da

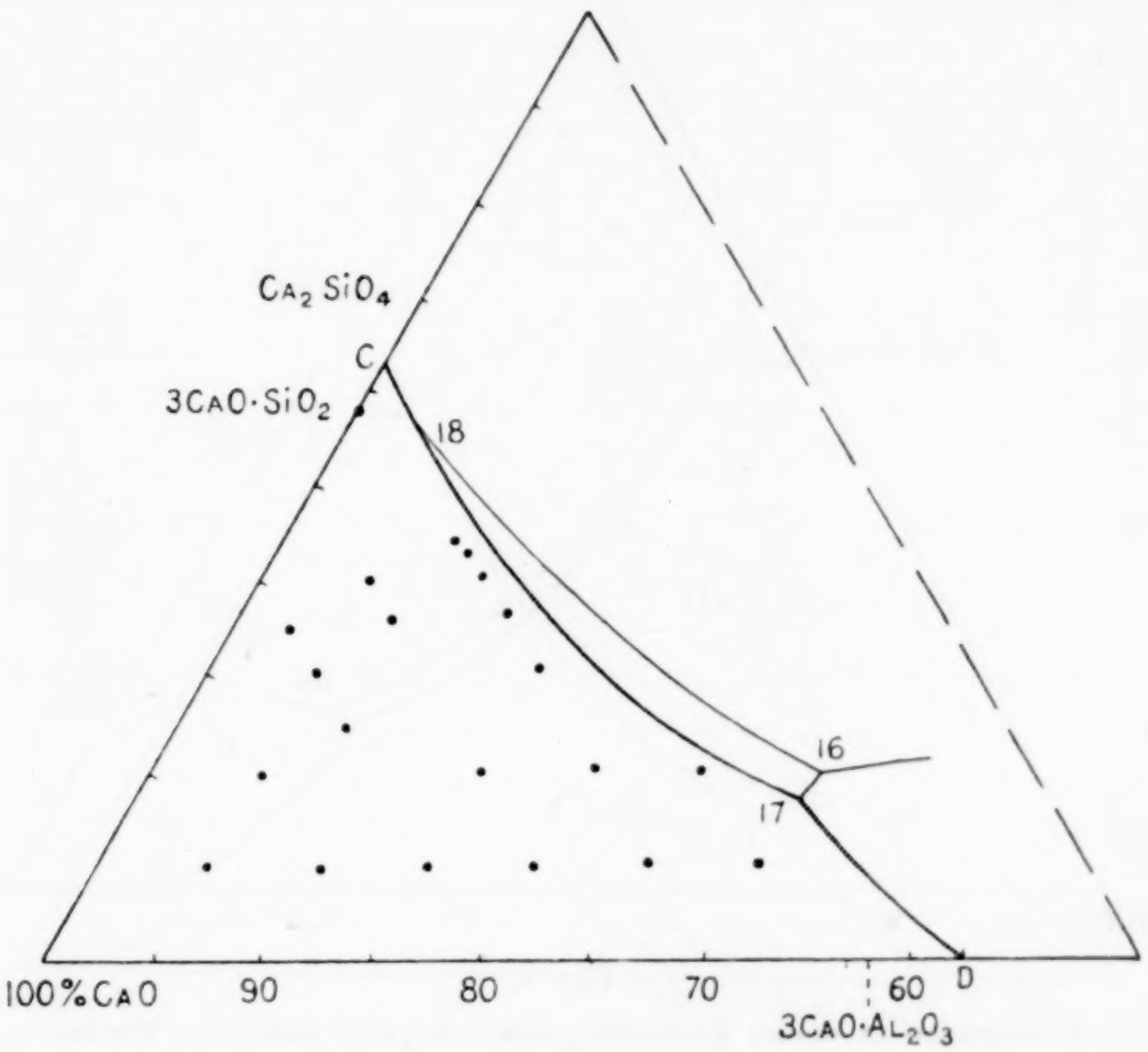


Fig. 8.

(Mischungen in denen CaO gefunden wurde).

aber das Schmelzpunktsmaximum des Alits nur gering ist, konnte es infolge der geringen Genauigkeit seiner Methode von ihm nicht gefunden werden.

Was die wichtigen mikroskopischen Untersuchungen LE CHATELIERS und TÖRNEBÖHMS[1] angehen, so handelt es sich darum, festzustellen, welche der von mir angegebenen Verbindungen dem Alit, Belit, Celit und Felit entsprechen. Alit ist $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$. Celit als der eisenhaltige Bestandteil ist $3CaO.Fe_2O_3$. In bezug auf

[1] l. c.

Belit und Felit kann man im Zweifel sein, doch dürfte $2CaO.SiO_2$ dem Belit und CaO dem Felit entsprechen.

Nach den Untersuchungen von SHEPHERD und RANKIN soll bei Vernachlässigung des Eisengehalts der Portlandzementklinker hauptsächlich aus $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$ mit einer geringen Menge von $3CaO.Al_2O_3$ bestehen (S. 33),[1] doch geben sie noch Mischungen

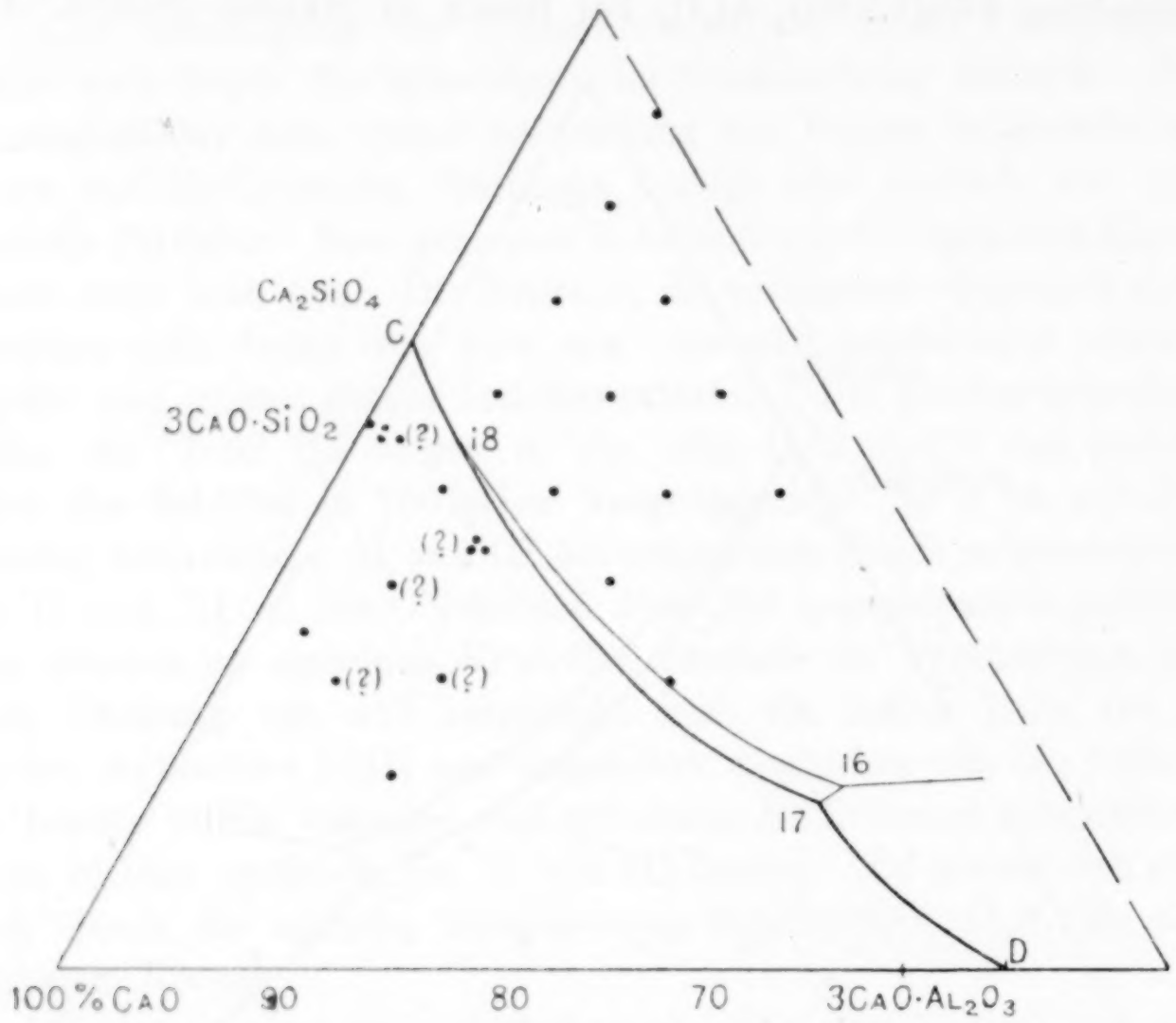


Fig. 9.

Mischungen in denen $2CaO.SiO_2$ mikroskopisch gefunden wurde.

anderer Verbindungen an (S. 63), aus denen der Klinker bei Änderung seines Gehaltes bestehen könnte. Sie unterscheiden fünf Klassen von Zement, deren jede drei verschiedene Verbindungen enthält. Hierzu ist folgendes zu bemerken. Es wäre höchst auffallend, wenn ein Produkt, dessen Eigenschaft bei Änderung der zusammensetzenden Bestandteile $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ sich nur wenig ändert, ganz verschiedene Verbindungen enthalten könnte. Es enthält z. B. Klasse I von SHEPHERD und RANKIN drei Verbindungen (CaO, $3CaO.SiO_3$, $3CaO.Al_2O_3$), von denen keine in Klasse IV enthalten ist ($2CaO.SiO_2$, $5CaO.3Al_2O_3.CaO.Al_2O_3$). Es wäre allerdings nicht

[1] *Z. anorg. Chem.* **71** (1911).

gerade unmöglich, aber doch höchst merkwürdig, wenn diese beiden Mischungen aus vollständig verschiedenen Verbindungen trotzdem fast gleiche Eigenschaften hätten.

Als zweites läfst sich gegen die Resultate von SHEPHERD und RANKIN anführen, dafs nach ihrer Feststellung wesentlich binäre Verbindungen von Kalk und Kieselsäure die Eigenschaften des Zementes bedingten. Es wäre dabei nicht einzusehen, weshalb ein wirklicher Zement nicht auch ohne Benutzung tonerdehaltiger Ver-

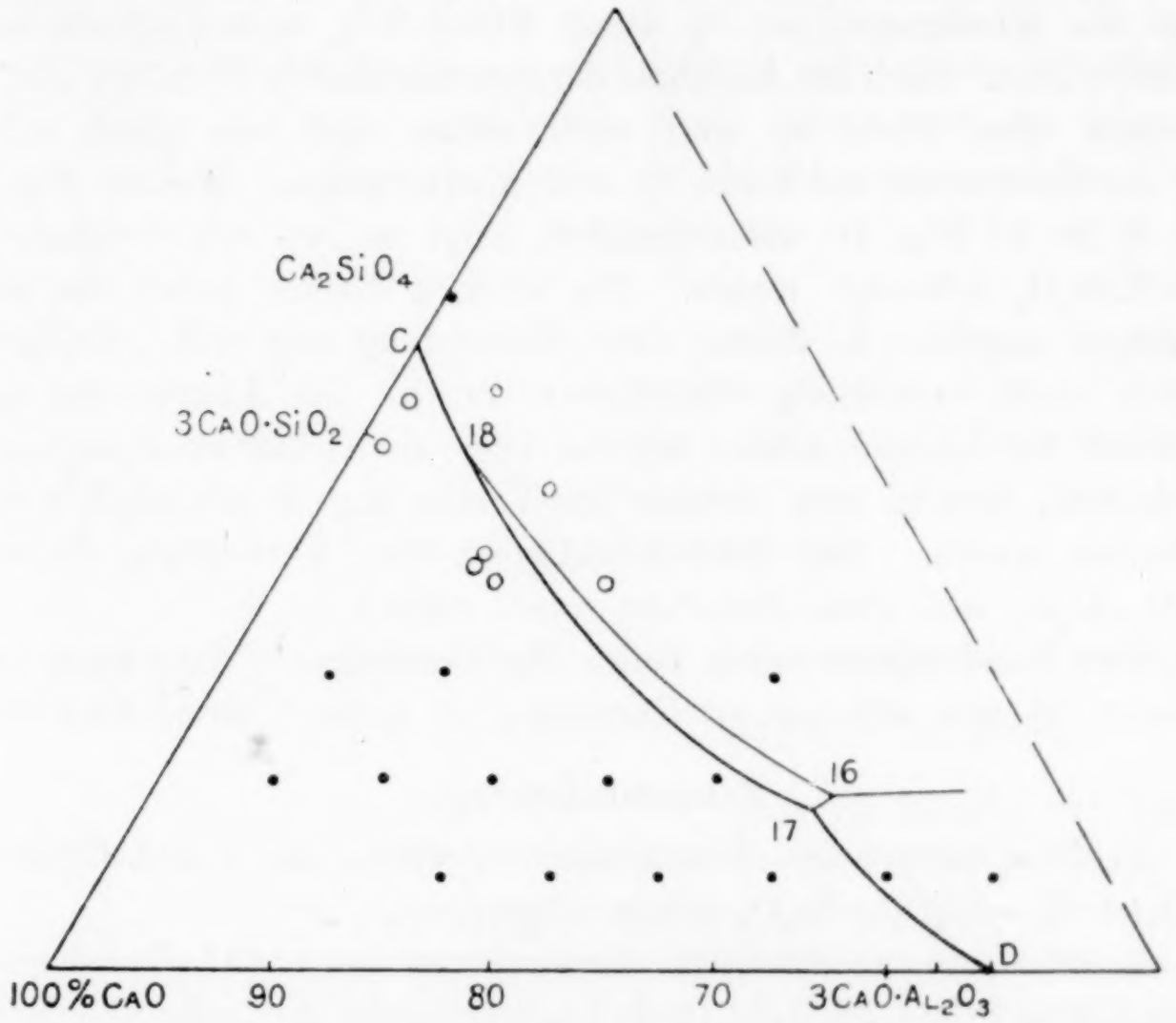


Fig. 10.

Mischungen in dem $3CaO.Al_2O_3$ mikroskopisch gefunden.

bindungen zu erhalten wäre. Dieses hat man aber bisher niemals erreichen können. Ist somit das Resultat aus diesen Gründen, soweit es den Klinker angeht, bereits befremdend, so wird durch den Nachweis der Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ seine Unrichtigkeit bewiesen. Fügt man aber diese Verbindungen in die Untersuchung von SHEPHERD und RANKIN ein, indem man sie an die Stelle des vermutlichen, aber niemals rein dargestellten $3CaO.SiO_2$ setzt, so werden einige Unklarheiten beseitigt. So zeigt z. B. Fig. 6 auf Seite 34, die in Fig. 8 wiedergegeben ist, deutlich, dafs die Verbindung CaO auch jenseits der Linie $3CaO.SiO_2$—$3CaO.Al_2O_3$ ge-

funden wurde, was sie nach SHEPHERD und RANKIN nicht dürfte. Sie erklären dieses durch ein ungenügendes Gleichgewicht. Zöge man aber die Linien $2CaO.SiO_2$—Alit und Alit—$3CaO.Al_2O_3$, so hätte man diese Erklärung nicht nötig, sondern das Gebiet ist in richtiger Weise abgetrennt. Ein ungenügendes Gleichgewicht wäre bei der langen Erhitzungsdauer der Mischungen SHEPHERD und RANKINS wenig wahrscheinlich.

Sodann folgendes: Fig. 7 auf S. 35 (in Fig. 9 wiedergegeben) zeigt die Mischungen an, in denen $2CaO.SiO_2$ mikroskopisch gefunden wurde. Nach der Annahme der amerikanischen Forscher dürfte dasselbe aber nicht so weit nach unten und vor allem nicht auf die linke Seite der Linie 18—17 hinübergehen. Weiter: Fig. 9 auf S. 38 (in Fig. 10 wiedergegeben) zeigt an, wo die Verbindung $3CaO.Al_2O_3$ gefunden wurde. Die kleinen Kreise sollen die Mischungen angeben, in denen diese Verbindung nur wahrscheinlich, jedoch nicht vollständig identifiziert wurde. Die Abgrenzung des Gebietes der kleinen Kreise läfst es aber als höchst wahrscheinlich erscheinen, dafs in dem Gebiete die Verbindung $3CaO.Al_2O_3$ nicht gefunden wurde. Bei Berücksichtigung der Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ sind diese Resultate sofort erklärt.

Das Tatsächliche dieses Teiles der Versuche von SHEPHERD und RANKIN ist also mit meinen Resultaten in guter Übereinstimmung.

Zusammenfassung.

1. Das Gebiet des Zementklinkers wurde im Vierstoffsystem $CaO—SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$ genau abgegrenzt.

2. Es wurde der Beweis für die kongruent bei 1382° schmelzende Verbindung $8CaO.2SiO.Al_2O_3$ durch thermische und mikroskopische Untersuchung erbracht und diese als der Hauptbestandteil des Zementes nachgewiesen.

3. Die Verbindung $8CaO.2SiO_2.Al_2O_3$ ist der von TÖRNEBÖHM mit Alit bezeichnete Bestandteil des Zementklinkers. Als Belit, Celit und Felit wurden die Verbindungen $2CaO.SiO_2$, $3CaO.Fe_2O_3$ und CaO angenommen. Letzterer kann im kalkarmen Klinker vollständig fehlen und tritt an seine Stelle eine andere kalkarme ternäre Verbindung.

4. Es wurde gezeigt, dafs die Resultate der Versuche von SHEPHERD und RANKIN das Vorhandensein der obigen Verbindung durchaus zulassen.

Hannover, Technische Hochschule, im August 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1911.

Über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten.

Von

Wilhelm Prandtl.

Die Untersuchungen von Rosenheim und seinen Mitarbeitern über Heteropolysäuren veranlassen mich, schon jetzt die folgenden Beobachtungen bekannt zu geben, obwohl die experimentellen Untersuchungen noch lange nicht abgeschlossen sind. Aber mein Mitarbeiter auf diesem Gebiete ist für längere Zeit an der Fortführung der Versuche gehindert, so dafs sich, zumal bei einem so schwierigen Gegenstande, ein Ende noch nicht absehen läfst. Vielleicht sind meine bisherigen Ergebnisse auch für andere Untersuchungen auf dem Gebiete der Heteropolysäuren von Nutzen und rechtfertigen dadurch ihre vorzeitige Bekanntgabe.

I. Verbindungen, welche Vanadinsäure und selenige Säure enthalten.

Experimentell bearbeitet von Maurice Humbert.

Prandtl und Lustig[1] haben eine gröfsere Anzahl von Verbindungen dargestellt, welche Vanadinsäure und selenige Säure enthalten, also in die Klasse von Verbindungen gehören, die man mit Rosenheim am besten als Heteropolysäuren bezeichnet. Neben einer freien vanadinselenigen Säure wurden drei Reihen von Salzen erhalten und vorläufig als rote, gelbe und orangefarbene Salze unterschieden. Die empirisch ermittelte Zusammensetzung der meisten dieser Verbindungen ist sehr kompliziert, die Formeln sind unübersichtlich; es wurde nur die Vermutung ausgesprochen, dafs die vanadinselenigsauren Salze als Verbindungen von sauren Vanadaten mit seleniger Säure zu betrachten seien.

Wir haben inzwischen die vanadinselenigsauren Salze und besonders die komplizierten orangefarbenen Verbindungen eingehender untersucht und nach zahlreichen Versuchen gefunden, dafs vielen dieser Verbindungen ein Bestandteil gemeinsam ist, nämlich die Hexavanadinsäure Düllbergs bzw. Salze dieser Säure. P. Düll-

[1] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 393.

BERG[1] hat aus Leitfähigkeitsbestimmungen geschlossen, dafs die kompliziert zusammengesetzten sauren Vanadate als mehr oder weniger saure Salze der Säure $H_4V_6O_{17}$, der Hexavanadinsäure, zu betrachten sind, welche im freien Zustande allerdings ziemlich unbeständig ist. Hexavanadate entstehen, wenn man die farblosen Lösungen von Ortho-, Pyro- oder Metavanadaten mit schwachen Säuren, z. B. mit Essigsäure, versetzt; dabei färben sich die Lösungen gelb bis gelbrot und liefern bei der Kristallisation Salze wie z. B. $Na_3HV_6O_{17}.xH_2O$, $Na_2H_2V_6O_{17}.yH_2O$ usw.

Formuliert man die vanadinselenigsauren Salze als Verbindungen von Hexavanadaten mit seleniger Säure bzw. mit Selendioxyd, so macht man die überraschende Beobachtung, dafs sich die früher so komplizierten Formeln relativ einfach gestalten und dafs in ihnen die Komponenten nach denselben Zahlenverhältnissen miteinander verbunden sind, die man allgemein in den sogenannten komplexen Verbindungen beobachtet; die Zusammensetzung der vanadinselenigsauren Verbindungen entspricht dann den Erwartungen der WERNERschen Theorie.

Ehe wir daran gehen, für die einzelnen Klassen der vanadinselenigsauren Verbindungen die neuen Formulierungen zu geben, sei Allgemeineres über ihre Bildungsweise vorausgeschickt. Sie entstehen bei der Einwirkung von seleniger Säure auf Alkalivanadatlösungen oder bei der Einwirkung von Essigsäure auf ein Gemisch von Vanadat und Selenit, also unter Bedingungen, unter denen sich zunächst die Bildung von Hexavanadinsäure erwarten läfst. Die Hexavanadatbildung macht sich in der Tat auch durch die Färbung der Lösung bemerkbar. An das gebildete Hexavanadat lagert sich dann selenige Säure an und zwar um so mehr, je höher die SeO_2-Konzentration der Lösung ist. Ein Molekül Hexavanadat kann bis zu 12 Molekülen SeO_2 aufnehmen. Die Natur der jeweils entstehenden Verbindung ist aber nicht nur von der SeO_2-Konzentration, sondern auch von dem Gehalt der Lösung an Alkali abhängig. Es ist anzunehmen, dafs die wasserreicheren Salze, die man aus verdünnteren Lösungen erhält, die selenige Säure in Form des Hydrats H_2SeO_3 enthalten, während die wasserarmen und SeO_2-reichen Salze, die sich in konzentrierten Lösungen bilden, nur SeO_2-Moleküle oder komplexe Moleküle Se_2O_4 bzw. Se_3O_6 enthalten können. Kocht man die vanadinselenigsauren Salze längere Zeit mit Wasser, so

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **45** (1903), 129.

erleiden sie Hydrolyse und werden in selenige Säure und Hexavanadat bzw. Vanadinpentoxyd gespalten.

1. 1-4-Hexavanadinselenige Säure $H_4V_6O_{17}.4H_2SeO_3$

nennen wir die bisherige vanadinselenige Säure $3V_2O_5.4SeO_2.4H_2O.$ x aq. ($x = 2$, 6 oder 10). Sie bildet die Hydrate

$$H_4V_6O_{17}.4H_2SeO_3.4H_2O$$
$$\text{und } H_4V_6O_{17}.4H_2SeO_3.8H_2O.$$

Die neue Formulierung entspricht vollständig der Bildung und dem Verhalten der Verbindung.[1] Düllberg (l. c.) fand, dafs die freie Hexavanadinsäure sehr unbeständig ist und selbst in verdünnter wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung leicht in V_2O_5 übergeht; sie ist infolgedessen in fester Form nicht existenzfähig. Die Verbindung $H_4V_6O_{17}.4H_2SeO_3$ und ihre Hydrate sind dagegen, wie früher gezeigt wurde, ganz beständig und gut charakterisiert; aber auch sie verlieren leicht das an V_2O_5 gebundene Wasser; bei 100° gibt

$H_4V_6O_{17}.4H_2SeO_3$	2	Moleküle	H_2O,
$H_4V_6O_{17}.4H_2SeO_3.4H_2O$	6	„	H_2O,
$H_4V_6O_{17}.4H_2SeO_3.8H_2O$	10	„	H_2O

ab, offenbar unter Übergang in $3V_2O_5 + 4H_2SeO_3$. Auch im Schwefelsäureexsikkator verliert die Säure bei Zimmertemperatur Wasser. Ihre wässerige Lösung scheidet erst bei längerem Kochen einen braunen Niederschlag von V_2O_5 aus.

2. 1-4-Hexavanadinselenite $Me^I_3HV_6O_{17}.4SeO_2.xH_2O$ und $Me^I_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2.yH_2O$ (Me^I = Na, K, NH_4)

erhält man, wenn man Alkalivanadatlösungen mit einer 20—25%ig. Lösung von SeO_2 im Überschufs versetzt. Wie Prandtl und Lustig schon früher bei der Bildung der sogenannten orangefarbenen Vanadinselenite (l. c. S. 407) angaben, färbt sich die Flüssigkeit dabei intensiv gelbrot; dabei tritt meist anfangs ein orangefarbener Niederschlag auf, der sich auf weiteren Zusatz von seleniger Säure oder von Wasser, namentlich beim Erwärmen, wieder auflöst. Die bei Anwendung von Kalium- oder Ammoniumvanadat entstehenden Niederschläge sind viel schwerer löslich als die mit Natriumvanadat ent-

[1] Vgl. hierüber *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 394.

stehenden. Alle Niederschläge sind sehr feinkristallinisch, oft sind sie gequollen und schleimig, stets lassen sie sich nur schwer abfiltrieren und auswaschen. Sie verstopfen rasch alle Filtermaterialien und werden deshalb am besten durch Dekantieren gewaschen und dann auf Ton getrocknet. Da sich die selenreichen Mutterlaugen nur schwierig völlig entfernen lassen, enthalten die Niederschläge meist etwas mehr SeO_2 als der Formel entspricht. Auch ihr Wassergehalt ist leicht veränderlich. Schwankungen im SeO_2- und H_2O-Gehalt beeinflussen natürlich die prozentische Zusammensetzung der Niederschläge; das molekulare Verhältnis $V_2O_5 : SeO_2 : Me'_2O$ nähert sich aber in ihnen so sehr den Zahlen 3:4:1 oder 3:4:1.5, dafs an der Richtigkeit obiger Formeln nicht gezweifelt werden kann.

Natrium-1-4-hexavanadinselenite:

$$Na_2H_2V_6O_{17}.4H_2SeO_3.$$

Zur Darstellung löst man 5 g V_2O_5 in der zur Bildung von $NaVO_3$ nötigen Menge NaOH auf und setzt zu der farblosen Lösung 25—30 g SeO_2 in ungefähr 20- bis 25%iger Lösung. Aus der intensiv rotgelben Mischung scheidet sich erst nach längerem Stehen ein orangegelber Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen erhält man ein gelbrotes Pulver, das unter dem Mikroskop aus lauter gelben bis braungelben doppelbrechenden, einheitlichen Prismen besteht.

Wir haben dieses Salz ungefähr 10mal erhalten und die folgenden Analysen wurden mit Substanzen von verschiedenen Darstellungen ausgeführt; alle Zahlen in diesen und allen folgenden Analysen geben den Mittelwert von zwei untereinander gut übereinstimmenden Bestimmungen.

Berechnet für $Na_2H_2V_6O_{17}.4H_2SeO_3$:		Gefunden: I	II	III	IV	V[1]
V_2O_5	47.83	47.76	47.72	48.50	47.50	46.90
SeO_2	38.87	40.15	40.66	40.06	38.77	40.12
Na_2O	5.43	4.71	6.46	6.73	3.78	4.69
H_2O	7.87	7.38 (Diff.)	5.16	4.71	9.95	8.29
	100.00					

$$Na_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2.2H_2O.$$

5 g V_2O_5 wurden in wenig Natronlauge gelöst und in eine Lösung von 50 g SeO_2 in ungefähr 60 ccm Wasser gegossen (Gesamt-

[1] Analyse der Substanz $10SeO_2.7V_2O_5.2Na_2O.13H_2O$ von Prandtl und Lustig (l. c. S. 408).

volum der Mischung ungefähr 100 ccm). Aus der dunkelgelbroten Flüssigkeit schieden sich erst nach längerer Zeit orangegelbe Flocken und dunkelrote Prismen aus.

	Berechnet für $Na_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2.2H_2O$:	Gefunden:
V_2O_5	49.34	48.40
SeO_2	40.17	40.73
Na_2O	5.61	5.97
H_2O	4.88	4.90 (Diff.)
	100.00	

$$Na_2H_2V_6O_{17}.4H_2SeO_3.6H_2O.$$

5 g V_2O_5 wurden in NaOH gelöst, die Lösung mit überschüssiger verdünnter Essigsäure versetzt und mit Wasser auf ungefähr 300 ccm verdünnt. Die so erhaltene Natriumhexavanadatlösung wurde nach eintägigem Stehen filtriert und dann mit 100 ccm einer 25%igen SeO_2-Lösung versetzt. Dabei färbte sich die Mischung zuerst dunkler gelbrot und schied dann innerhalb 2 Tagen reichliche Mengen eines voluminösen gequollenen Niederschlages aus, der sich nur sehr schwer auswaschen liefs. Die Analyse ergab deshalb auch einen zu hohen Gehalt an SeO_2, während der V_2O_5-Gehalt entsprechend herabgedrückt erscheint.

	Berechnet für $Na_2H_2V_6O_{17}.4H_2SeO_3.6H_2O$:	Gefunden:
V_2O_5	43.70	41.05
SeO_2	35.52	38.67
Na_2O	4.96	5.61
H_2O	15.82	14.67

Kalium-1-4-hexavanadinselenite.

$$K_3HV_6O_{17}.4SeO_2 \text{ bzw. } K_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2.$$

5 g V_2O_5 wurden in Kalilauge gelöst und mit 25 g SeO_2 in 25%iger Lösung versetzt. Die tiefdunkelrote Lösung schied bei längerem Erwärmen einen voluminösen orangeroten Niederschlag aus.

	Berechnet für $K_3HV_6O_{17}.4SeO_2$:	Berechnet für $K_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2$:	Gefunden:	Mol. Verhältnis:
V_2O_5	47.86	49.51	47.10	3.0
SeO_2	38.96	40.31	39.15	4.1
K_2O	12.39	8.55	9.95	1.23
H_2O	0.79	1.63	1.80 (Diff.)	1.16
	100.00	100.00		

$K_3HV_6O_{17}.4SeO_2.2H_2O$.

5 g V_2O_5 in Kalilauge gelöst, die Lösung in eine 35%ige Lösung von 50 g SeO_2 gegossen. Es tritt sofort ein rotgelber Niederschlag auf.

Berechnet für $K_3HV_6O_{17}.4SeO_2.2H_2O$:		Gefunden: %	Mol. Verhältnis
V_2O_5	46.39	46.10	3.00
SeO_2	37.77	39.06	4.16
K_2O	12.01	11.01	1.38
H_2O	3.83	3.83 (Diff.)	2.50
	100.00		

Bei einem anderen ähnlichen Versuche wurde ein Salz erhalten, das ungefähr die Zusammensetzung $K_3HV_6O_{17}.4H_2SeO_3$ hatte.

$K_2H_2V_6O_{17}.4H_2SeO_3$ und $K_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2.2H_2O$

wurden erhalten, als je 5 g V_2O_5 in KOH gelöst und mit je 50 g SeO_2 in 35%iger Lösung versetzt wurden. Die Mischung wurde gelinde erwärmt, bis der entstandene Niederschlag gröfstenteils wieder in Lösung gegangen war; vom Ungelösten wurde abgegossen. Die klare gelbrote Lösung wurde in dem einen Fall mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid, in dem anderen Fall mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung versetzt. In beiden Fällen traten sofort dicke orangefarbene Niederschläge auf.

Berechnet für $K_2H_2V_6O_{17}.4H_2SeO_3$:		Gefunden: %	Mol. Verh.	Berechnet für $K_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2.2H_2O$:		Gefunden: %	Mol. Verh.
V_2O_5	46.48	45.96	3.00		47.95	46.55	3.00
SeO_2	37.84	39.65	4.23		39.04	40.23	4.25
K_2O	8.02	7.23	0.91		8.27	8.37	1.04
H_2O	7.66	7.16	4.72		4.74	4.85	3.16
	100.00				100.00		

Ammonium-1-4-hexavanadinselenite.

$(NH_4)_3HV_6O_{17}.4SeO_2.H_2O$.

6.4 g Ammoniummetavanadat wurden unter Zusatz von Essigsäure in Wasser gelöst, die Hexavanadatlösung wurde nach längerem Stehen von einigen Vanadinsäureflocken abfiltriert und dann mit 25 g SeO_2 in 25%iger Lösung versetzt. Dabei färbte sich die orangegelbe Vanadatlösung dunkelrotgelb und liefs nach einiger Zeit einen orangegelben flockigen Niederschlag fallen, der beim Stehen feinpulverig und hellgelb wurde.

Berechnet für $(NH_4)_3HV_6O_{17}.4SeO_2.H_2O$:		Gefunden: 1. Versuch		2. Versuch	
		%	Mol. Verh.	%	Mol. Verh.
V_2O_5	49.83	49.40	3.00	48.26	3.00
SeO_2	40.57	42.58	4.24	41.83	4.27
$(NH_4)_2O$	7.13	6.29	1.33	6.93	1.51
H_2O	2.47	1.73 (Diff.)	1.06	2.98 (Diff.)	1.88
	100.00				

$$(NH_4)_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2$$

wurde stets erhalten, wenn eine Lösung von 5 g V_2O_5 in wässerigem NH_3 mit 25—50 g SeO_2 in ca. 20%iger Lösung versetzt wurde; die dunkelrote Mischung schied meist ziemlich rasch einen orangeroten Niederschlag aus, der zuweilen so voluminös war, dafs die Flüssigkeit fast gestand. Die Mutterlauge ist hellgelb oder fast farblos.

Berechnet für $(NH_4)_2H_2V_6O_{17}.4SeO_2$:		Gefunden: I	II	III	IV
V_2O_5	51.52	49.74	49.90	49.40	50.06
SeO_2	41.87	43.31	42.45	42.33	42.26
$(NH_4)_2O$	4.91	5.18	4.94	5.68	5.27
H_2O	1.70	1.77 (Diff.)	2.71 (Diff.)	1.59 (Diff.)	2.41 (Diff.)
	100.00				

Kristallisierte Verbindungen, in denen mit 1 Mol. Hexavanadinsäure 4 Mol. SeO_2 vereinigt sind, haben wir, wie aus dem Vorangehenden hervorgeht, so oft und unter so mannigfachen Bedingungen erhalten, dafs an der chemischen Natur dieser Verbindungen nicht zu zweifeln ist. Für die Einheitlichkeit der analysierten Substanzen spricht die mikroskopische Untersuchung. Die Hexavanadinsäure vermag sich aber auch noch in anderen Verhältnissen mit SeO_2 zu vereinigen. Wir haben bei der Einwirkung von sehr konzentrierten, überschüssigen SeO_2-Lösungen auf Alkalivanadatlösungen unter sonst ähnlichen Bedingungen wie bei der Darstellung der 1-4-Hexavanadate wiederholt Stoffe erhalten, in denen auf 1 Mol. Hexavanadat mehr als 4 Mol. SeO_2 — die Zahlen schwanken zwischen 4 und 10 — enthalten waren; namentlich bei der Einwirkung von SeO_2 auf Kaliumvanadatlösungen erhält man solche Stoffe. Die Analysenergebnisse führten aber meist zu keinen einfachen Formeln; vermutlich existieren Hexavanadinselenite, in denen mit 1 Mol. Hexavanadat 5, 6, 8 oder 10 Moleküle SeO_2 verbunden sind, sie erleiden aber entweder leicht Hydrolyse oder bilden schwer trennbare Gemenge. Jedenfalls sind

wir nicht in der Lage, Vorschriften angeben zu können, nach denen man bestimmte derartige Verbindungen in reinem Zustande erhält. Wir weisen aber darauf hin, dafs sich unter den von PRANDTL und LUSTIG beschriebenen orangefarbenen Alkalivanadinseleniten derartige Salze befinden, deren Zusammensetzung überraschend gut auf bestimmte einfache Hexavanadatformeln stimmt.

Das Salz $12SeO_2.7V_2O_5.2Na_2O.5H_2O.40$ aq (l. c. S. 407) entspricht z. B. der Formel:

$$Na_2H_2V_6O_{17}.5H_2SeO_3.12H_2O.$$

Ber.:	36.73 %	V_2O_5;	37.33 %	SeO_2;	4.17 %	Na_2O;	21.77 %	H_2O	
Gef.:	36.33	„	37.20	„	3.45	„	23.02	„	(Diff.)
	36.45	„	37.02	„	3.55	„	22.98	„	

Das Salz $12SeO_2.7V_2O_5.2Na_2O.5H_2O.85$ aq (l. c. S. 408) entspricht der Formel:

$$Na_2H_2V_6O_{17}.5H_2SeO_3.32H_2O.$$

Ber.:	29.58 %	V_2O_5;	30.05 %	SeO_2;	3.36 %	Na_2O;	37.01 %	H_2O	
Gef.:	29.16	„	31.13	„	3.01	„	36.70	„	(Diff.)
	29.13	„	30.98	„	2.99	„	36.90	„	

Das Salz $26SeO_2.10V_2O_5,5K_2O.43H_2O$ (l. c. S. 410) der Formel:

$$K_3HV_6O_{17}.8H_2SeO_3.4H_2O.$$

Ber.:	30.34 %	V_2O_5;	49.33 %	SeO_2;	7.84 %	K_2O;	12.49 %	H_2O	
Gef.:	30.62	„	48.30	„	8.19	„	12.89	„	(Diff.)
	30.49	„	48.29	„	8.31	„	12.91	„	

Das Salz $21SeO_2.6V_2O_5.4K_2O.37H_2O$ (l. c. S. 409) der Formel:

$$K_4V_6O_{17}.10H_2SeO_3.8H_2O.$$

Ber.:	25.16 %	V_2O_5;	51.22 %	SeO_2;	8.69 %	K_2O;	14.93 %	H_2O	
Gef.:	24.37	„	52.14	„	8.42	„	15.07	„	(Diff.)
	24.41	„	52.27	„	8.53	„	14.79	„	

Das Salz $16SeO_2.5V_2O_5.3K_2O.40H_2O$ (l. c. S. 409) entspricht der Formel:

$$K_3HV_6O_{17}.10H_2SeO_3.14H_2O \text{ oder } K_4V_6O_{17}.10H_2SeO_3.14H_2O.$$

	Berechnet für $K_3HV_6O_{17}.10H_2SeO_3.14H_2O$:	Gefunden:		Berechnet für $K_4V_6O_{17}.10H_2SeO_3.14H_2O$:
V_2O_5	24.41	24.88	24.74	24.00
SeO_2	49.60	48.31	48.40	48.77
K_2O	6.31	7.46	7.53	8.27
H_2O	19.68	19.35	19.33	18.96
	100.00			100.00

Wenngleich es uns nicht gelungen ist, diese Salze ein zweites Mal zu erhalten, so haben wir doch keinen Grund, an der Richtigkeit der früheren Angaben zu zweifeln. Die Bildung dieser Stoffe ist offenbar an ganz bestimmte, eng begrenzte Konzentrations- und Temperaturverhältnisse gebunden, die uns noch unbekannt sind.

3. 1-12-Hexavanadinselenite $Me^{I}_{3}HV_6O_{17}.12SeO_2.xH_2O$.

Unter den von PRANDTL und LUSTIG beschriebenen Salzen befindet sich auch eines von der Zusammensetzung $12SeO_2.3V_2O_5.2K_2O.12H_2O$ (l. c. S. 409—410), also nach unserer neuen Auffassung ein 1-12-Hexavanadinselenit $K_4V_6O_{17}.12H_2SeO_3$. Nach zahlreichen Mifserfolgen ist es uns schliefslich gelungen, Bedingungen zu ermitteln, unter denen man mit Sicherheit derartige 1-12-Verbindungen erhält.

Ammonium-1-12-hexavanadinselenit $(NH_4)_3HV_6O_{17}.12SeO_2.2$ oder $4H_2O$.

2 g V_2O_5 wurden mit wässerigem Ammoniak gekocht, bis sich NH_4VO_3 gebildet hatte. Die Suspension von NH_4VO_3 wurde dann mit 100 g SeO_2 in 35%iger Lösung versetzt; dabei trat zuerst ein orangegelber Niederschlag auf, der sich in der überschüssigen selenigen Säure wieder völlig auflöste. Aus der klaren gelbroten Lösung schieden sich beim Stehen braunrote, durchsichtige glänzende Kristalle mit bläulichem Flächenschimmer aus. Wenn man die Lösung lebhaft bewegt oder mit einem Glasstabe rührt, so erhält man ein feines orangegelbes Pulver, das dieselbe Zusammensetzung wie die gröberen Kristalle hat. In die von den Kristallen befreite Mutterlauge kann man von neuem eine Suspension von 2—2.5 g NH_4VO_3 eintragen. Enthält aber die Mutterlauge noch Spuren des Niederschlages, so bildet sich beim Eintragen des NH_4VO_3 sofort ein ziegelroter Niederschlag, der sich in der überschüssigen selenigen Säure auch beim Erwärmen nicht wieder löst. War die Mutterlauge aber frei von „Keimen“, so findet die Kristallisation erst allmählich statt und liefert gröfsere Kristalle.

$(NH_4)_3HV_6O_{17}.12SeO_2.2H_2O$.

Ber.:	27.26 %	V_2O_5;	66.59 %	SeO_2;	3.90 %	$(NH_4)_2O$;	2.25 %	H_2O	
Gef.: I.	26.20	„	67.44	„	4.12	„	2.24	„	(Diff.)
II.	27.25	„	67.20	„	4.03	„	1.52	„	

Substanz II war aus der Mutterlauge von I erhalten worden.

$(NH_4)_3HV_6O_{17}.12SeO_2.4H_2O.$

Ber.:	26.78 %	V_2O_5;	65.42 %	SeO_2;	3.83 %	$(NH_4)_2O$;	3.97 %	H_2O
Gef.:	26.62	„	66.07	„	3.53	„	3.77	„
	26.11	„	65.99	„	3.38	„	4.52	„

Kalium-1-12-hexavanadinselenit $K_3HV_6O_{17}.12SeO_2.4H_2O.$

Die Darstellung und die Eigenschaften des Kaliumsalzes entsprechen vollständig dem für das Ammoniumsalz Gesagten.

$K_3HV_6O_{17}.12SeO_2.4H_2O.$

Ber.:		25.97 %	V_2O_5;	63.45 %	SeO_2;	6.73 %	K_2O;	3.85 % H_2O
Gef.:	I.	24.51	„	63.99	„	6.44	„	5.06 „
	II.	25.11	„	65.61	„	6.24	„	3.04 „

I. dunkelrote Kristalle, II. ziegelrotes Pulver, aus der Mutterlauge von I. erhalten.

4. 2-5-Hexavanadinselenite $2Me^I_4V_6O_{17}.5H_2SeO_3.xH_2O.$

Wie die bisherigen orangefarbenen Alkalivanadinselenite, so sind auch die roten Verbindungen von Prandtl und Lustig,[1] bisher als $4Me_2O.6V_2O_5.5SeO_2.xH_2O$ formuliert, entsprechend ihrer Bildung als Hexavanadinselenite zu bezeichnen. Gegenüber den alten gestalten sich die neuen Formeln folgendermafsen:

Alte Formeln:	Neue Formeln:
$4(NH_4)_2O.6V_2O_5.5SeO_2.13H_2O$	$2(NH_4)_4V_6O_{17}.5H_2SeO_3.8H_2O$
$4K_2O.6V_2O_5.5SeO_2.13H_2O$	$2K_4V_6O_{17}.5H_2SeO_3.8H_2O$
$4Li_2O.6V_2O_5.5SeO_2.30H_2O$	$2Li_4V_6O_{17}.5H_2SeO_3.24H_2O$
$4(NH_4, Ag)_2O.6V_2O_5.5SeO_2.12$ bzw. 16 oder $22H_2O$	$2(NH_4, NH_3Ag)_4V_6O_{17}.5H_2SeO_3.$ 8, 12 oder $18H_2O$

Das Zahlenverhältnis 2 : 5, das diese Verbindungen aufweisen, findet sich (abgesehen von Formeln wie P_2O_5, V_2O_5 usw.) öfters in Verbindungen höherer Ordnung und besonders auch bei Heteropolysäuren. Beispiele sind folgende Verbindungen:

$2K_2O.P_2O_5.5MoO_3.6H_2O$[2] = $2K_2HPO_4.5MoO_3.5H_2O$

$5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3.11H_2O$[2] = $\left.\begin{matrix}K_3PO_4\\K_2HPO_4\end{matrix}\right\}5MoO_3.5H_2O$

[1] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 397.

[2] Friedheim, *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 275.

$5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3.20H_2O$[1] = $\left.\begin{matrix}K_3PO_4\\K_2HPO_4\end{matrix}\right\}$ $5MoO_3.10H_2O$

$3K_2O.P_2O_5.5MoO_3.7H_2O$[1] = $2K_3PO_4.5MoO_3.7H_2O$

$2Na_2O.2SO_2.5MoO_3.8H_2O$[2] = $2Na_2SO_3.5MoO_3.8H_2O$

$2(NH_4)_2O.2SO_2.5MoO_3.12H_2O$[2] = $2(NH_4)_2SO_3.5MoO_3.12H_2O$

und andere derartige Salze.

Auch Verbindungen wie $2[Ag_3Fe(CN)_6].5NH_3$, $2[Ag_3Fe(CN)_6].5CH_3.NH_2$[3] lassen sich hier als Beispiele anführen.

5. Gelbe Alkalivanadinselenite $Me^I_2O.V_2O_5.2SeO_2.xH_2O$.

In den von Prandtl und Lustig beschriebenen gelben Alkalivanadinseleniten, $Me^I_2O.V_2O_5.2SeO_2.xH_2O$, die sich leicht rein darstellen lassen, ist das Verhältnis $V_2O_5 : SeO_2 = 1:2$ oder $3V_2O_5 : 6SeO_2$. Wenn auch die Beziehungen dieser Salze zu den Hexavanadinseleniten noch nicht ganz aufgeklärt sind, so läfst sich doch so viel sagen, dafs sie offenbar nicht als 1-6-Hexavanadinselenite zu betrachten sind. Von den Hexavanadinseleniten unterscheiden sie sich nicht nur durch ihren höheren Gehalt an Basis — das Verhältnis $V_2O_5 : Me^I_2O$ ist in ihnen stets $= 1:1$ — sondern vor allem durch ihre auffallend helle Farbe. Die Hexavanadinselenite sind wie die Hexavanadate in festem Zustande wie in Lösung intensiv gelbrot bis blutrot gefärbt, während die sogenannten gelben Alkalivanadinselenite sowohl in Lösung wie im festen Zustande hellgelb sind. Wie wir auch durch neue Versuche wieder bestätigen konnten, bilden sich die gelben Salze, wenn man eine Lösung, die Metavanadat und Alkaliselenit in den früher angegebenen Verhältnissen enthält, mit einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, ansäuert. Umgekehrt erhielten wir ein (anscheinend durch etwas Hexavanadinselenit verunreinigtes) hellgelbes Kaliumsalz $K_2O.V_2O_5.2SeO_2.2H_2O$, als wir eine blutrote Lösung von Kaliumhexavanadinselenit mit Kaliumacetat im Überschufs versetzten, während bei Anwendung von KCl oder K_2SO_4 orangefarbene 1-4-Hexavanadinselenite ausfielen (vgl. den Versuch auf S. 228).

Wie schon erwähnt, sind die Metavanadate farblos, die Polyvanadate orangegelb. Mit der hellgelben Farbe und mit der Bildung der

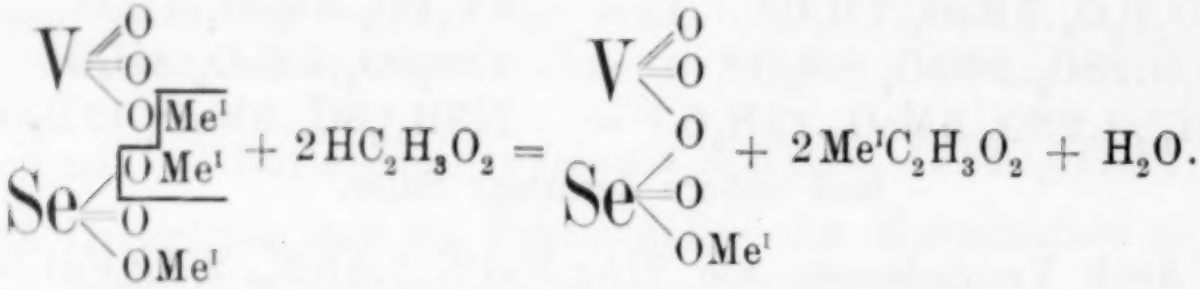
---

[1] Friedheim, *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 275.

[2] Rosenheim, *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 180.

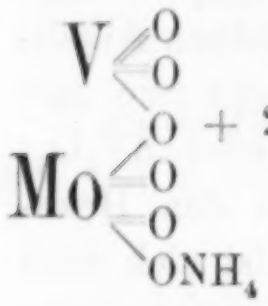
[3] Gastaldi, *Gazz. chim. ital.* **40** II, 475; *Chem. Centrbl.* **1911** I, 789.

gelben Alkalivanadinselenite steht vielleicht folgende Formulierung im Einklang:



$$+ 2HC_2H_3O_2 = \text{(Se-Verbindung)} + 2Me^{I}C_2H_3O_2 + H_2O.$$

Ihre Bildung verläuft dann analog wie die von Bichromat aus Chromat. Den gelben Alkalivanadinseleniten analog konstituiert ist vielleicht auch das Ammoniumvanadinmolybdat $(NH_4)_2O.V_2O_5.2MoO_3.4H_2O =$



$+ 2H_2O$ von Friedheim und Castendyck.[1]

II. Verbindungen, welche Vanadinsäure und Wolframsäure oder Molybdänsäure enthalten.

Im vorangehenden wurde gezeigt, dafs sich die früher so komplizierten Formeln der Vanadinselenite verhältnismäfsig einfach und übersichtlich gestalten, wenn man die experimentell wohlbegründete Annahme macht, dafs sie Derivate der Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ sind. Es liegt nahe, die neue Formulierung auch bei anderen Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten, zu versuchen, vor allen bei den Vanadinwolframaten und Vanadinmolybdaten, die in grofser Zahl dargestellt wurden und deren Formeln meist sehr kompliziert sind. Die meisten dieser Verbindungen entstehen wie die Vanadinselenite bei der Einwirkung der betreffenden Säure auf Alkalivanadate, also unter Bedingungen, unter denen sich Hexavanadinsäure bilden kann. Von der selenigen Säure unterscheiden sich aber die Molybdän- und Wolframsäure vor allem dadurch, dafs sie selbst, ähnlich wie die Vanadinsäure, zur Polymerisation neigen.

Ich habe die bisherigen rein empirischen Formeln aller zuverlässig bekannten Vanadinwolframate und -molybdate, in denen man nach ihrer Bildung Hexavanadinsäure annehmen kann, in Hexavanadatformeln umgewandelt und habe dabei gefunden, dafs sich

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1615.

die neuen Formeln meist überraschend einfach gestalten. Es ist mir freilich nicht die Umformung aller bisher beschriebener Vanadinwolframate und -molybdate gelungen; aber die grofse Zahl der Verbindungen, die sich den neuen Formeln fügen und die überraschende Einfachheit der neuen Formeln scheinen doch auf eine Gesetzmäfsigkeit hinzudeuten. Zudem steht ja auch die Bildung der Salze mit ihren Formeln im Einklang. Schliefslich ist noch zu berücksichtigen, dafs sicherlich nicht alle der beschriebenen, hierher gehörigen Verbindungen wirklich chemische Individuen sind.

In zahlreichen Vanadinwolframaten und -molybdaten scheint neben der Hexavanadinsäure Triwolfram- bzw. Trimolybdänsäure vorhanden zu sein. Ich möchte daran erinnern, dafs P. KLASON[1] auch das gewöhnliche Ammoniummolybdat $3(NH_4)_2O.7MoO_3.4H_2O$ auf Grund chemischer und physikalisch-chemischer Beobachtungen für ein Doppelsalz von Tri- und Diammoniumtrimolybdat $(NH_4)_3H_3Mo_3O_{12} + (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$ hält. Ich stelle in der folgenden Übersicht die Hexavanadatformeln den bisherigen Formeln gegenüber. In Fällen, wo die von der neuen Formel geforderten Prozentgehalte einer Verbindung von den Werten der alten Formel abweichen, sind die gefundenen Werte den neuberechneten gegenübergestellt. Wie schon oben erwähnt, macht die Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

1. Vanadinwolframate.

Hexavanadatformel: $H_4V_6O_{17}.4H_2W_3O_{10}.24H_2O$

Bisherige Formel: $4V_2O_5.16WO_3.41H_2O$ ROSENHEIM, Ann. **251** (1889), 97.

	V_2O_5	WO_3	H_2O
Berechnet:[2]	14.13	71.91	13.96
Gefunden:	14.13	—	14.29

$(NH_4)_4V_6O_{17}.4(NH_4)_2W_3O_{10}.10H_2O$ $2(NH_4)_2O.V_2O_5.4WO_3.3^1/_4H_2O$ ROSENHEIM (l. c.)

	$(NH_4)_2O$	V_2O_5	WO_3	H_2O
Berechnet:[2]	8.18	14.29	72.82	4.71
Gefunden:	8.43	14.68	71.78	5.11

Entsprechend der neuen Formel verliert das Salz leicht NH_3.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 153.

[2] Auf die Hexavanadatformel.

$(NH_4)_4V_6O_{17}.4(NH_4)_2W_3O_{10}.12H_2O$	$2(NH_4)_2O.V_2O_5.4WO_3.4H_2O$ Friedheim u. Löwy, Z. anorg. Chem. **6** (1894), 24 $7(NH_4)_2O.4V_2O_5.14WO_3.16H_2O$ Rosenheim (l. c.)
$(NH_4)_4V_6O_{17}.4NH_4HW_3O_{10}.28H_2O$	$4(NH_4)_2O.3V_2O_5.12WO_3.30H_2O$ Friedheim, Ber. **23** (1890), 1519
$K_4V_6O_{17}.4K_2W_3O_{10}.24H_2O$	$2K_2O.V_2O_5.4WO_3.8^1/_4H_2O$ Rosenheim (l. c.)

	K_2O	V_2O_5	WO_3	H_2O
Berechnet:[1]	13.07	12.64	64.30	9.99
Gefunden:	13.34	12.61	63.89	10.17

$K_4V_6O_{17}.4KHW_3O_{10}.28H_2O$	$4K_2O.3V_2O_5.12WO_3.30H_2O$ Rosenheim (l. c.)
$Na_4V_6O_{17}.4Na_2W_3O_{10}.42H_2O$	$2Na_2O.V_2O_5.4WO_3.14^1/_4H_2O$ Rosenheim, Friedheim
$Na_4V_6O_{17}.4NaHW_3O_{10}.36H_2O$	$4Na_2O.3V_2O_5.12WO_3.38H_2O$ Friedheim (l. c.) Rothenbach Ber. **23** (1890), 3050
$Ba_2V_6O_{17}.4BaW_3O_{10}.34H_2O$ $Ba_2V_6O_{17}.4BaW_3O_{10}.40H_2O$	$2BaO.V_2O_5.4WO_3.11^1/_4H_2O$ $2BaO.V_2O_5.4WO_3.13H_2O$ Friedheim. Rosenheim
$Ba_2V_6O_{17}.4\frac{Ba}{2}HW_3O_{10}.28H_2O$	$4BaO.3V_2O_5.12WO_3.30H_2O$ Friedheim
$Ca_2V_6O_{17}.4CaW_3O_{10}.36H_2O$	$2CaO.V_2O_5.2WO_3.12H_2O$ Friedheim u. Löwy, Z. anorg. Chem. **6** (1894), 20
$Na_4V_6O_{17}.6NaHWO_4.36H_2O$	$5Na_2O.3V_2O_5.6WO_3.38H_2O$
$Me^I{}_4V_6O_{17}.6Me^IHWO_4.18H_2O$ (wenn Me^I überwiegend = K) $Me^I{}_4V_6O_{17}.6Me^IHWO_4.21H_2O$ (wenn Me^I überwiegend = Na)	$5(5Na_2O.3V_2O_5.6WO_3.24H_2O)$ $+(5K_2O.3V_2O_5.6WO_3.24H_2O)$ $(5Na_2O.3V_2O_5.6WO_3.21H_2O)$ $+4(5K_2O.3V_2O_5.6WO_3.21H_2O)$ $4(5Na_2O.3V_2O_5.6WO_3.24H_2O)$ $+3(5K_2O.3V_2O_5.6WO_3.24H_2O)$ Friedheim und Löwy

[1] Auf die Hexavanadatformel.

$NaVO_3 . 6NaHWO_4 . 12H_2O$ $\quad$ $7Na_2O . V_2O_5 . 12WO_3 . 29H_2O$
FRIEDHEIM u. LÖWY

	Na_2O	V_2O_5	WO_3	H_2O
Berechnet:	11.03	4.63	70.63	13.71
Gefunden:	11.27	4.69	70.66	13.49
	11.48	4.83	70.54	13.24

2. Vanadinmolybdate.

Hexavanadatformel:	Bisherige Formel:
$(NH_4)_4V_6O_{17} . 4(NH_4)_2H_2Mo_3O_{11} . 17$ oder $20H_2O$	$2(NH_4)_2O . V_2O_5 . 4MoO_3 . 7$ od. $8H_2O$ LIEBERT, Dissert. Halle 1891, 31. v. EULER-CHELPIN, Dissertation, Berlin 1895
$(NH_4)_2H_2V_6O_{17} . 6(NH_4)_2H_2Mo_3O_{11} . 8H_2O$	$2(NH_4)_2O . V_2O_5 . 6MoO_3 . 5H_2O$ GIBBS, Am. Ch. J. 5 (1883—84), 374. $5(NH_4)_2O . 2V_2O_5 . 12MoO_3 . 10H_2O$ LIEBERT

	$(NH_4)_2O$	V_2O_5	MoO_3	H_2O
Berechnet:[1]	9.67	14.48	68.69	7.16
GIBBS:	8.57	14.73	—	7.34, 7.52
LIEBERT:	10.0	14.4	68.45	7.15

$H_4V_6O_{17} . 6(NH_4)_2H_2Mo_3O_{11} . 10H_2O$ $\quad$ $2(NH_4)_2O . V_2O_5 . 6MoO_3 . 6H_2O$ LIEBERT

$(NH_4)_2H_2V_6O_{17}\{2(NH_4)_2H_2Mo_3O_{11}, 4(NH_4)_3HMo_3O_{11}\}16H_2O$ $\quad$ $3(NH_4)_2O . V_2O_5 . 6MoO_3 . 7H_2O$ ISENBURG, Dissert. Bern, 1901

$H_4V_6O_{17} . 6K_2H_2Mo_3O_{11} . 12H_2O$ $\quad$ $2K_2O . V_2O_5 . 6MoO_3 . 6H_2O$ LIEBERT

$H_4V_6O_{17} . 6K_3HMo_3O_{11} . 10H_2O$ $\quad$ $3K_2O . V_2O_5 . 6MoO_3 . 5H_2O$ v. EULER-CHELPIN

$K_3HV_6O_{17} . 6K_2H_2Mo_3O_{11} . 12H_2O$ $\quad$ $5K_2O . 2V_2O_5 . 12MoO_3 . 12H_2O$ LIEBERT. v. EULER-CHELPIN

$H_4V_6O_{17} . \{6KH_3Mo_3O_{11}, 6K_2H_2Mo_3O_{11}\} 28H_2O$ $\quad$ $3K_2O . V_2O_5 . 12MoO_3 . 15H_2O$ LIEBERT

$H_4V_6O_{17} . 6Na_2H_2Mo_3O_{11} . 40H_2O$ $\quad$ $2Na_2O . V_2O_5 . 6MoO_3 . 16H_2O$ v. EULER-CHELPIN

[1] Für die Hexavanadatformel.

$BaH_2V_6O_{17}.6BaH_2Mo_3O_{11}.30H_2O$	$7BaO.3V_2O_5.18MoO_3.36H_2O$
$BaH_2V_6O_{17}.6BaH_2Mo_3O_{11}.42H_2O$	$7BaO.3V_2O_5.18MoO_3.48H_2O$
	LIEBERT. v. EULER-CHELPIN

Das Verhältnis $7BaO:3V_2O_5:18MoO_3$ in dieser Verbindung läfst sich als Beweis für die Richtigkeit der neuen Formeln anführen.

$(NH_4)_3HV_6O_{17}.4NH_4HMoO_4.6$ od. $7H_2O$	$5(NH_4)_2O.4V_2O_5.6MoO_3.12$ oder $14H_2O$ v. EULER-CHELPIN
$(NH_4)_3HV_6O_{17}.6NH_4HMoO_4.7H_2O$	$3(NH_4)_2O.2V_2O_5.4MoO_3.7H_2O$ MILCH, Dissert. Berlin 1887
$(NH_4)_3HV_6O_{17}.6NH_4HMoO_4.13H_2O$	$3(NH_4)_2O.2V_2O_5.4MoO_3.11H_2O$
$K_3HV_6O_{17}.6KHMoO_4.7H_2O$	$3K_2O.2V_2O_5.4MoO_3.7H_2O$ v. EULER-CHELPIN

Auf die Analogie der Verbindung $(NH_4)_2O.V_2O_5.2MoO_3.4H_2O$ mit den gelben Vanadinseleniten wurde schon früher (s. S. 234) hingewiesen.

Meine Neuformulierung mag in manchen Fällen etwas willkürlich erscheinen und ist es auch. Es kommt mir aber hier hauptsächlich darauf an, zu zeigen, dafs alle diese komplizierten Verbindungen offenbar gemeinsame Bestandteile haben, welche sich in einfachen Zahlenverhältnissen, vorwiegend 1:4 oder 1:6, zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen.

Ich bin damit beschäftigt, die Verbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit Vanadinsäure einerseits und mit seleniger Säure andererseits einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

München, Laboratorium der Kgl. bayer. Akademie der Wissenschaften, im September 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1911.

Über Komplexverbindungen des Platins mit organischen Seleniden I.

Von

E. Fritzmann.

Durch die Arbeiten von Blomstrand[1] mit Schülern und Klason[2] ist bekannt, dafs Kaliumplatinchlorür sich mit 2 Mol. organischer Sulfide R_2S zu Komplexverbindungen vom Typus $PtCl_2.2R_2S$ vereinigt. In der Regel existieren diese Komplexe in zwei isomeren Formen, meistens α und β genannt, die sich voneinander durch Farbe, Löslichkeit und andere Eigenschaften unterscheiden. Die isomere β-Form zeichnet sich gewöhnlich durch hellere Färbung, geringere Löslichkeit, gröfsere elektrische Leitfähigkeit und beträchtlichere Reaktionsfähigkeit der Chloratome aus. Die β-Modifikation läfst sich meistens aus der entsprechenden α-Modifikation durch Behandlung mit überschüssigem Sulfid in wässeriger Lösung und nachträgliches Abdampfen erhalten. Hierbei addieren sich zunächst 2 Mol. Sulfid: $PtCl_2.2R_2S + 2R_2S = PtCl_2.4R_2S$ und in dem zweiten Stadium der Reaktion werden dieselben von neuem abgespalten. Wir haben hier somit eine sehr nahe Analogie mit dem Verhalten des Chlorids von Peyronet, das bekanntlich unter Anlagerung von NH_3 das Reisetsche I-Chlorid ergibt, welches letztere seinerseits unter Verlust von 2 Mol. Ammoniak das Reisetsche II-Chlorid liefert. Auf Grund dieses charakteristischen Verhaltens der beiden Isomeren hat man von jeher versucht für dieselben entsprechende Konstitutionsformeln aufzustellen, und zwar sind in dieser Hinsicht drei verschiedene Anschauungen ausgesprochen worden.

Nach Blomstrand unterscheiden sich diese Formen in ganz ähnlicher Weise, wie die entsprechenden Platoammoniakate:

α-Form: $Pt\begin{matrix}R_2S.R_2S.Cl\\Cl\end{matrix}$ asymmetrisch β-Form: $Pt\begin{matrix}R_2SCl\\R_2SCl\end{matrix}$ symmetrisch.

Klason[3] dagegen zieht dieser Formulierungsweise die folgende vor:

[1] *Journ. prak. Chem.* **38** (1888), 345.

[2] *Berl. Ber.* **28**, 1493.

[3] *Journ. prak. Chem.* **67**, 1.

$$\alpha\text{-Form: } R_2S = Pt\begin{matrix}R_2S.Cl\\Cl\end{matrix} \qquad \beta\text{-Form: } Pt\begin{matrix}R_2S.Cl\\R_2S.Cl\end{matrix}.$$

Hierbei läfst er sich einerseits ebenso wie BLOMSTRAND durch die Analogie zwischen den Komplexverbindungen des Platins mit organischen Sulfiden und den typischen Platiniaken leiten, andererseits durch die Resultate seiner eigenen Untersuchungen über die Einwirkung der Merkaptane auf Plato-ammoniakate.

Die dritte Formulierungsweise rührt von A. WERNER her und ist mit seiner bekannten Koordinationstheorie unmittelbar verbunden. In ganz ähnlicher Weise, wie die Verbindungen der REISET- und PEYRONETschen Reihe faſst WERNER die α- und β-Verbindungen als Stereoisomere auf und zwar als cis- und trans-Konfigurationen, entsprechend den folgenden Formeln:

$$\alpha\text{-Form: } \begin{matrix}R_2S\\R_2S\end{matrix}\!\!>Pt\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \quad \text{cis} \qquad \beta\text{-Form: } \begin{matrix}R_2S\\Cl\end{matrix}\!\!>Pt\!<\!\begin{matrix}Cl\\R_2S\end{matrix} \quad \text{trans}.$$

Ein eigentümliches Verhalten zeigen die Verbindungen des Platinchlorürs mit dem einfachsten organischen Sulfid, dem Dimethylsulfid $(CH_3)_2S$. Aufser den gewöhnlichen zwei isomeren Formen α und β, tritt hier noch eine dritte, die sogenannte γ-Modifikation auf. Das γ-Isomere zeichnet sich durch rote Färbung, amorphe Struktur und völlige Unlöslichkeit aus. ENEBUSKE, der Entdecker desselben, hielt es für eine doppelte Verbindung von 2 Mol. α- und 1 Mol. β-Isomeren, also:

$$Pt\begin{matrix}S(CH_3)_2.Cl : Cl.Pt.S(CH_3)_2.S(CH_3)_2Cl\\S(CH_3)_2.Cl : Cl.Pt.S(CH_3)_2.S(CH_3)_2Cl\end{matrix}.$$

KLASON gibt der γ-Modifikation, auf Grund seiner theoretischen Anschauungen eine Strukturformel, in welcher das Platin als sechswertig angenommen wird, während es in α vierwertig und in β zweiwertig ist:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2S\\(CH_3)_2S\end{matrix}\!\!>Pt\!<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}.$$

(Der I. Typus der hier möglichen Isomerien, der wegen Tautomerie in übrigen Fällen nicht existenzfähig ist.)

In letzterer Zeit hat L. TSCHUGAEFF die Konstitution der γ-Modifikation im Sinne der Formel $[Pt.4(CH_3)_2S]PtCl_4$ aufgeklärt. Es konnte nämlich festgestellt werden, daſs sich beim Zusammenbringen

der γ-Modifikation mit dem I. REISETschen Chloride die folgende Reaktion abspielt:

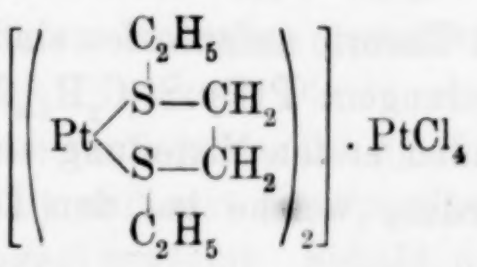
$$[Pt.4Me_2S]PtCl_4 + [Pt.4(NH_3)]Cl_2 = [Pt.4(NH_3)]PtCl_4 + [Pt.4Me_2S]Cl_2.$$

Die unbeständige Verbindung $[Pt.4Me_2S]Cl_2$ zerfällt hierbei teilweise in $[Pt.2Me_2SCl_2]$ und Methylsulfid. Demgegenüber werden die α- und β-Modifikationen vom I-Salze REISETS durchaus nicht angegriffen und bleiben unverändert. Folglich ist das γ-Isomer ein Analogon des grünen MAGNUSschen Salzes $[Pt.4NH_3]PtCl_4$, d. h. das Chloroplatinit der Base $[Pt.4Me_2S](OH)_2$.

Die Möglichkeit solch einer Struktur für das γ-Isomere verwarfen ENEBUSKE, BLOMSTRAND und KLASON aus dem Grunde, daſs bei der Einwirkung einer Lösung von $[Pt.4Me_2S]Cl_2$ auf Kaliumplatinchlorür gleichzeitig mit dem γ-Isomeren auch die beiden anderen α und β entstehen. Hierbei hat man aber auſser Acht gelassen, daſs die Verbindung $[Pt.4Me_2S]Cl_2$ sehr wenig stabil ist, und daſs sie in einer wässerigen Lösung leicht dissoziiert, indem gerade ein Gemisch der α- und β-Modifikation zustande kommt:

$$[Pt.4Me_2S]Cl_2 \rightleftarrows [Pt.2Me_2S.Cl_2] + 2Me_2S.$$

Auſserdem hat L. TSCHUGAEFF[1] zusammen mit W. SUBBOTIN gezeigt, daſs Diäthyläthylendisulfid $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$ mit einer Lösung von Kaliumchloroplatinit geschüttelt, als erstes Einwirkungsprodukt ebenfalls eine rote unlösliche Modifikation liefert, welche in ganz ähnlicher Weise, wie das γ-Chlorid von ENEBUSKE mit dem REISETschen I-Chloride das grüne Salz von MAGNUS liefert. Die Verbindung entspricht demnach ebenfalls der Konstitution $[Pt.2(C_2H_5.S.CH_2.CH_2.S.C_2H_5)]PtCl_4$.



Wegen der zyklischen Struktur des Komplexes zeichnet sich aber in in diesem Falle die rote Modifikation durch einen verhältnismäſsig hohen Stabilitätsgrad aus. Bei gewöhnlicher Temperatur hält es sich im Gegensatz zu dem unbeständigen Chloride von ENEBUSKE

[1] *Berl. Ber.* **43** (1910), 1200.

jahrelang unverändert und erst bei 136.5° findet eine plötzliche Umlagerung in eine andere lösliche Modifikation statt.

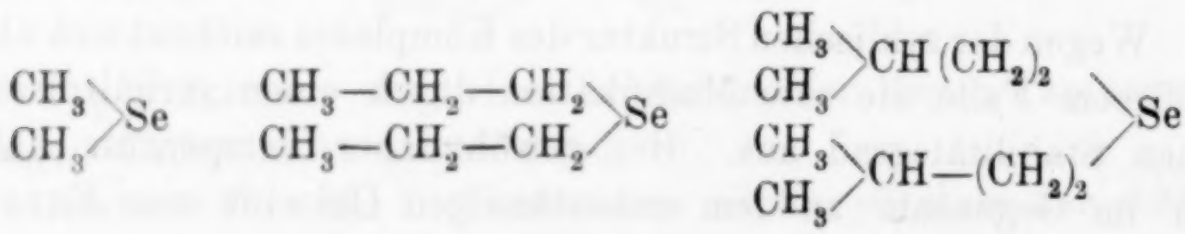
In Anbetracht dieser interessanten Isomerieerscheinungen lag es nahe, ähnliche Verhältnisse bei den analogen Selenverbindungen näher zu verfolgen. Auf Herrn Prof. L. TSCHUGAEFFS Aufforderung unternahm ich die Untersuchung dieser Frage.

Die einzigen Literaturangaben über komplexe Platinverbindungen organischer Selenide rühren von PETREN[1] her, dessen Untersuchungen sich jedoch auf den Fall des Äthylselenids $(C_2H_5)_2Se$ beschränken. Es hat sich erwiesen, dafs mit den entsprechenden Schwefelverbindungen insofern eine Analogie besteht, dafs zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $PtCl_2.2(C_2H_5)_2Se$ isoliert werden konnten. Dieselben lassen sich durch Wechselwirkung von K_2PtCl_4 mit Äthylselenid leicht erhalten und auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse voneinander trennen. Die eine, als α-Modifikation bezeichnet, ist leicht löslich, schmilzt bei 55° und zeichnet sich durch rötlichgelbe Farbe aus. Die andere schwerlösliche β-Modifikation stellt schwefelgelbe tafelförmige Kristalle vor die bei 73° schmelzen.

Die Isomerie verschwindet aber in der Regel sobald man die Chloratome durch irgendwelche andere Anionen ersetzt. Ähnliche Isomerieerscheinungen konnte PETREN auch bei Sulfidselenidverbindungen, und zwar ebenfalls nur für einen einzigen Fall — für das Chlorderivat $Pt(C_2H_5)_2S.(C_2H_5)_2Se.Cl_2$ — feststellen.

Die Untersuchungen von PETREN erstrecken sich ferner auf Verbindungen des vierwertigen Platins vom Typus $Pt.2(C_2H_5)_2SeX_4$ ($X = Cl$, H_2, J), bei welchem jedoch keine Isomeriefälle auftreten. Keine Isomerie ist auch bei Verbindungen des Typus $Pt.3Se(C_2H_5)_2.X_2$ beobachtet worden, welche wohl als Koordinativungesättigte nach der A. WERNERschen Theorie aufzufassen sind, sowie bei gemischten Selenid-Pyridinverbindungen: $PtPy.Se(C_2H_5)_2X_2$.

In der vorliegenden ersten Mitteilung sind die Isomerieverhältnisse besprochen worden, welche bei den Derivaten der folgenden Selenide auftreten:



[1] *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 62.

$(C_6H_5)_2Se$ $C_2H_5—Se—CH_2—CH_2—CH_2—Se—C_2H_5$,

und zwar ist hierbei zunächst nur von denjenigen Komplexen die Rede, welchen die Zusammensetzung $Pt.2R_2SeX_2$ (wobei X meistens = Cl) zukommt.

Experimentelles.

Zur Darstellung der komplexen Platinverbindungen von der Zusammensetzung $PtCl_2.2SeR_2$ habe ich in der Regel folgendes Verfahren benutzt.

1 Mol. K_2PtCl_4 in 4% wässeriger Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. R_2Se geschüttelt, bis die Kaliumplatinchlorürlösung völlig entfärbt war. Hierbei wurde hauptsächlich das α-Isomere meistens mit etwas β-Verbindung verunreinigt erhalten. Zur Darstellung der β-Modifikation wurde 1 Mol. K_2PtCl_4 in 4% wässeriger Lösung mit 4 Mol. R_2Se gemengt, in einer gut verschlossenen Flasche auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 70—75° digeriert, wobei alles bald in Lösung geht. Nach halbstündigem Erwärmen und Schütteln wurde die erkaltete Lösung in einer Schale in Vakuo über Calciumchlorid und Paraffin- oder Gummistückchen verdampft, wobei das β-Isomere und KCl zurückbleiben; letzteres wird durch gutes Waschen mit destilliertem Wasser entfernt. Die reinen Produkte müssen fast vollkommen geruchlos sein. Andernfalls haftet ihnen noch etwas Selenid an, das durch Auswaschen zu entfernen ist.

Bevor ich zur Beschreibung der einzelnen von mir dargestellten und untersuchten Verbindungen schreite, seien mir noch einige Bemerkungen in bezug auf die bei der Analyse der platin- und selenhaltigen Körper benutzten Methoden gestattet.

Bestimmung des Platins. Die in einem offenen Roseschen Tiegel abgewogene Substanz (etwa 0.1 g) wird mit einem Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und mit der Sparflamme äufserst vorsichtig (um Spritzen vorzubeugen) erwärmt. Sobald die Zersetzung der Substanz vorüber ist, wird die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht, Deckel und Rohr aufgesetzt und der Tiegel während einer halben Stunde im Wasserstoffstrom geglüht (die ersten 5 Minuten mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, die weiteren ca. 10 Minuten mit einem Mekerschen Brenner — bis zum Aufhören der blauen Selenfärbung der Flamme). Hierbei entweicht das Selen als SeH_2 und das im

Tiegel hinterbliebene Platin kann (nach Erkalten im Exsikkator) direkt gewogen werden. Die Differenz ist weniger als 0.1 %.[1]

Bestimmung des Selens. Die abgewogene Menge Substanz wird in ein langes (20 cm), schräg auf einem Sandbad gesetztes Reagenzrohr (am besten aus Quarzglas) gebracht, mit Königswasser versetzt und stundenlang gekocht.[2] Nach der erfolgten Zersetzung wird die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volum eingedampft, indem man darauf achtet, dafs sich keine etwa an den Wänden bleibende Substanz zersetze. Dann wird etwa 10 ccm Wasser hinzugefügt und nötigenfalls die überschüssige Säure durch etwas Alkali abgestumpft (die Reaktion darf nur schwach sauer sein). Die erhaltene Lösung, welche ganz klar sein mufs, versetzt man nun mit ein paar Kubikzentimeter heifsgesättigter Hydrazinsulfatlösung und erwärmt einige Zeit bis das gesamte Platin und Selen als grober flockiger Niederschlag abgeschieden wird. Letzterer wird auf einem gewogenen Filter, bzw. auf einem Goochschen Tiegel gesammelt, mit heifsem Wasser ausgewaschen, bei ca. 100° getrocknet und gewogen. Man erhält so das Gesamtgewicht von Pt + Se. Wird nun der Niederschlag im Wasserstoffstrome auf oben angegebene Weise geglüht und das rückständige Platin gewogen, so erhält man den Selengehalt. Die Selenbestimmung gibt im allgemeinen weniger zufriedenstellende Resultate, als diejenigen des Platins.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff geschieht durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrome nur mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat und mit einer vorgelegten Silberspirale.

Verbindungen des Methylselenids, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!Se$.

Beim Schütteln von K_2PtCl_4 (1 Mol.) mit Methylselenid (2 Mol.) bei 20° bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, und die Reaktion ist ungefähr in 20 Minuten beendet. Der Niederschlag wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Das Reaktionsprodukt ist sehr wenig oder fast unlöslich in Äther, Alkohol, Benzol, Toluol und Aceton; in Chloroform löst es sich nur teilweise. Der lösliche Teil kristallisiert aus Chloroform in orange-

[1] Ohne Schwefelsäurezusatz fällt die Analyse wegen Flüchtigkeit der Komplexe zu gering aus; mehr als ein Tropfen auf 0.1 g Substanz nicht nötig, man achte aber darauf, dafs die ganze Substanzmenge benetzt werde.

[2] Das verdampfende Königswasser wird beständig durch neues ersetzt.

roten sechskantigen Tafeln; der unlösliche ist schwefelgelb und anscheinend amorph. Die beiden Körper schmelzen bei 163—163.5° unter Zersetzung. Ungefähr bei 158° wird die Farbe etwas dunkler und beim Schmelzen dunkelbraun. Wie aus den weiter mitgeteilten Analysen hervorgeht, sind die beiden Verbindungen isomer und entsprechen der Zusammensetzung $PtCl_2.2(CH_3)_2Se$.

Die α-Modifikation liegt nach ihrer Bildungsweise und ihren Eigenschaften zu urteilen, in dem löslichen Anteil vor. Sie läfst sich bequem aus Chloroform umkristallisieren und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten sechsseitigen Tafeln von orangeroter Farbe ab. Bei 25° beträgt ihre Löslichkeit (in Gramm Substanz pro 100 g Lösungsmittel):

Lösungsmittel	Chloroform	Aceton	Toluol	Methylalkohol	Äthyläther
Löslichkeit . .	10.5	2.0	1.3	0.4	0.14

Die isomere β-Modifikation bildet sich meistens gleichzeitig mit der α-Form und ist in dem schwer löslichen Anteil des obigen Rohproduktes enthalten. Man erhält sie in reinem Zustande durch Wechselwirkung von 1 Mol. der α-Verbindung (bzw. des Kochgemisches der beiden Isomeren), mit 2 Mol. Methylselenid, oder von 1 Mol. K_2PtCl_4 mit 4 Mol. $(CH_3)_2Se$. Sie stellt eine mikrokristallinische, schwefelgelbe, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche Masse vom Schmelzpunkt 163—163.5° dar. Bei Gemischen von α- und β-Isomeren in verschiedenen Verhältnissen bleibt der Schmelzpunkt unverändert, und ist als Übergangspunkt der einen Form in die andere anzusehen. Beim Erwärmen der β-Form mit Chloroform geht etwas in Lösung und durch Kristallisieren werden schwefelgelbe und orangerote Kristalle erhalten.

Andererseits geht auch die α-Modifikation bei wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform teilweise in das β-Isomere über. Diese Umwandlung läfst sich leicht verfolgen, indem man von grofsen ausgelesenen Kristallen der α-Verbindung ausgeht. Der Vorgang ist folglich umkehrbar, und zwar vollzieht sich die gegenseitige Umlagerung der beiden Isomeren noch leichter als bei den entsprechenden Schwefelverbindungen. Jede Modifikation für sich strebt zu einem gewissen Gleichgewichtszustande. Die Umlagerungsgeschwindigkeit scheint aber in hohem Grade von geringen Verunreinigungen des verwendeten Lösungsmittels abzuhängen, so dafs

man mit Chloroform verschiedener Provenienz oft entgegengesetzte Resultate in bezug auf die Mengenverhältnisse der α- und β-Modifikationen erzielt.

Die Analysen der sorgfältig gereinigten Präparate ergaben folgende Resultate:

Die α-Verbindung:

0.10295 g Substanz gaben 0.0415 g Pt
0.1860 g „ „ 0.1362 g Pt + Se und 0.0749 g Pt
0.1539 g „ „ 0.0566 g CO_2 und 0.0335 g H_2O.

$PtC_4H_{12}Se_2Cl_2$. Ber.: Pt 40.29 Se 32.64 C 9.92 H 2.48
Gef.: Pt 40.31 Se 32.95 C 10.03 H 2.42

Die β-Verbindung:

0.1205 g Substanz gaben 0.0483 g Pt
0.1975 g „ „ 0.1442 g Pt + Se und 0.0790 g Pt
0.1901 g „ „ 0.0700 g CO_2 und 0.0419 g H_2O.

$PtC_4H_{12}Se_2Cl_2$. Ber.: Pt 40.29 Se 32.64 C 9.92 H 2.48
Gef.: Pt 40.08 Se 33.01 C 10.04 H 2.45

Die Löslichkeit der α-Modifikation ermöglichte eine Molekulargewichtsbestimmung, welche nach der kryoskopischen Methode in Bromoformlösung ausgeführt wurde, und ein einfaches Molekulargewicht, entsprechend der Formel $PtCl_2.2(CH_3)_2Se$, ergab:

0.442 g Substanz in 38.655 g Lösungsmittel gaben 0.33° Depression.

$PtC_4H_{12}Se_2Cl_2$. Ber.: M = 484. Gef.: M = 498.

Nimmt man die Darstellung der Komplexverbindung bei möglichst niedriger Temperatur und trägt Sorge, das gründlich ausgewaschene Rohprodukt unmittelbar nach der Darstellung zu untersuchen, so ist es leicht, auf die Spur der dritten γ-Modifikation zu kommen. Allerdings ist es kaum möglich, dieselbe im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten, denn sie geht mit aufserordentlicher Behendigkeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur in die beiden anderen über. Wird aber der auf obige Weise frisch dargestellte, etwas mifsfarbene (nicht rein gelbe) Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser, mit einer wässerigen Lösung des Reisetschen I-Chlorides $[Pt.4(NH_3)]Cl_2$ zusammengebracht, so entsteht grünes Magnussches Salz gemäfs der Gleichung:

$$[Pt.4(CH_3)_2Se]PtCl_4 + [Pt(NH_3)_4]Cl_2 = [Pt.4(NH_3)]PtCl_4 + [Pt.4(CH_3)_2Se]Cl_2.$$

Die unbeständige Verbindung $[Pt.4(CH_3)_2Se]Cl_2$ zerfällt hierbei teilweise in $[Pt.2(CH_3)_2SeCl_2]$ und in $(CH_3)_2Se$, was sich sofort durch das Auftreten eines intensiven Methylselenidgeruchs kund gibt. Das erhaltene MAGNUSsche Salz wurde durch die Reaktion mit $AgNO_3$ (Bildung des fleischfarbenen Silbersalzes Ag_2PtCl_4), sowie durch die folgende Analyse identifiziert:

0.1318 g Substanz gaben 0.0849 g Pt.

$PtN_2H_6Cl_2$. Ber.: Pt 65.00. Gef.: Pt 64.41.

Die Analyse fiel etwas zu niedrig aus, da das Salz etwas durch Fasern von Fliefspapier verunreinigt war.

Kontrollproben mit reinen α- und β-Verbindungen, wie auch im weiteren bei den höheren Homologen, ergaben negative Resultate. Der Niederschlag, der lange gestanden oder mit organischen Lösungsmitteln bearbeitet worden ist, gibt keine grüne Färbung, was darauf hinweist, dafs die γ-Form sehr unbeständig ist und in Lösungen, ja selbst in trockenem Zustande, sehr leicht dissoziiert, bzw. sich umlagert. Bei der äufserst labilen Natur dieser Modifikation ist es nicht gelungen deren Gehalt im Rohniederschlag zu ermitteln. Die folgenden, an dem frisch bereiteten Niederschlag angeführten Analysen beweisen aber jedenfalls, dafs demselben die nämliche Zusammensetzung $PtCl_2.2(CH_3)_2Se$ zukommt, wie den beiden anderen Isomeren.

Analyse des frisch erhaltenen Niederschlags:

1. 0.1000 g Substanz ergaben 0.0402 g Pt,
2. 0.1000 g „ „ 0.0403 g Pt.

$PtC_4H_{12}Se_2Cl_2$. Ber.: Pt 40.29 Gef.: Pt 40.20 und 40.30.

Im ganzen entsprechen somit der Zusammensetzung $PtCl_2.2(CH_3)_2Se$ drei isomere Formen α, β und γ, deren Bildungsweise und Eigenschaften eine sehr nahe Analogie mit den entsprechenden Schwefelverbindungen erkennen lassen. Auf Grund der A. WERNERschen Koordinationstheorie entspricht den beiden monomeren α- und β-Modifikationen die Formel $[Pt.2(CH_3)_2SeCl_2]$, der γ-Modifikation dagegen eine dimere: $[Pt.4(CH_3)_2Se]PtCl_4$. (Vgl. weiter Zusammenfassung.)

Die Verbindung $Pt.2(Me_2Se)Br_2$ wurde aus 1 Mol. Kaliumplatinbromür und 2 Mol. Methylselenid erhalten. Die Reaktion geht sehr schnell von statten und endigt während 3—5 Min.; es bildet sich ein schmutzig-gelber Niederschlag der schwerer löslich in Chloroform

ist als das betreffende Chlorid, die Kristallisation ergab rote Kristalle; welche bei 171° unter Zersetzung schmelzen. Mit überschüssigem Selenid bearbeitet, bleibt es unverändert, woraus folgt, dafs hier nur eine Form vorhanden ist.

Die Analyse der Kristalle ergab:

0.1000 g Substanz gaben 0.0339 g Pt.

$PtC_4H_{12}Se_2Br_2$. Ber.: Pt 34.03. Gef.: Pt 33.90.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Bromoformlösung:

0.493 g Substanz in 33.619 g Lösungsmittel gaben 0.37° Depression.

$PtC_4H_{12}Se_2Br_2$. Ber.: M = 573. Gef.: M = 571.

Verbindungen des Äthylselenids $(C_2H_5)_2Se$.

Die beiden der Formel $PtCl_2.2(C_2H_5)_2Se$ entsprechenden Isomere sind, wie bereits erwähnt, zuerst von Petren erhalten worden. Die Angaben dieses Forschers kann ich durchwegs bestätigen.

Das α-Isomere stellt lange prismatische Nadeln vor, von gelblicher bis roter Farbe. Smp. 55°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform. Mit Silbernitrat reagiert 1 Atom Chlor leichter als das zweite.

Das β-Isomere bildet hellgelbe Prismen oder Tafeln, Schmelzpunkt 73°; leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol; beinahe unlöslich in Äther. Mit $AgNO_3$ gibt es das Nitrat $Pt.2SeAe_2.(NO_3)_2$.

Die Reaktion zwischen 1 Mol. K_2PtCl_4 und 2 Mol. Äthylselenid geht etwas langsamer von statten als beim Methylselenid und erfordert ungefähr 25—30 Min. Als Reaktionsprodukt erhält man je nach der Temperatur und den Konzentrationsbedingungen entweder die α-Modifikation oder ein Gemisch der beiden. Der frisch erhaltene Niederschlag gibt mit dem Reisetschen I-Chlorid keine grüne Färbung, folglich ist die γ-Verbindung hier nicht vorhanden.

Verbindungen des Propylselenids $(C_3H_7)_2Se$.

Beim Schütteln von 2 Mol. norm. Propylselenid mit 1 Mol. K_2PtCl_4 entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag und die Reaktion ist etwa in 1 Stunde beendet. Anfänglich bildete sich ein zähes Klümpchen, welches beim Abkühlen allmählich erhärtet und bequem zwischen Fliefspapier abgepreſst werden kann. Auf diese

Weise werden ölige Beimengungen entfernt und man erhält eine undeutlich kristallinische Masse, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Chloroform usw.) leicht löslich ist und am besten aus Methylalkohol umkristallisiert werden kann. Man erhält so grofse, schön ausgebildete Individuen von roter Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 42.5—43° (ohne Zersetzung). Die Verbindung stellt offenbar die α-Modifikation vor. Verschiedene Versuche, welche mit der Absicht vorgenommen wurden, die andere — β-Modifikation — darzustellen, erwiesen sich bisher als erfolglos.

Die Analyse der Kristalle ergab:

0.1000 g Substanz — 0.0327 g Pt
0.1884 g „ — 0.1678 g CO_2 und 0.0814 g H_2O.

$PtC_{12}H_{28}Se_2Cl_2$. Ber.: Pt 32.72 C 24.16 H 4.70
Gef.: Pt 32.70 C 24.29 H 4.80.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Bromoform:

0.485 g Substanz in 38.094 g Lösungsmittel gaben 0.31° Depression.

$PtC_{12}H_{28}Se_2Cl_2$. Ber.: M = 596. Gef.: M = 591.

Das norm. Butylselenid gab mit K_2PtCl_4 ein dunkles ölartiges Produkt, das nur schwierig zu reinigen war und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Verbindungen des Isoamylselenids $(C_5H_{11})_2Se$.

Beim Schütteln von Isoamylselenid mit einer Kaliumplatinchlorürlösung bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, anfangs von zäher, späterhin von körniger Konsistenz. Die Reaktion dauert dem höheren Molekulargewicht des Selenids entsprechend viel länger als bei den niedrigeren Homologen — ca. 7 Stunden. Der frisch erhaltene Niederschlag verhielt sich indifferent gegenüber dem I. Reiset schen Chlorid, woraus sich auf die Abwesenheit des γ-Chlorids schliefsen läfst. Da sich die Substanz als in Chloroform allzuleicht löslich erwies, wurde zur Kristallisation Äther benutzt. Hierbei zerfiel das Rohprodukt in zwei Anteile: in einen leicht löslichen und einen unlöslichen. Die beiden Anteile besafsen eine und dieselbe Zusammensetzung $PtCl_2.2(C_5H_{11})_2Se$.

Die leicht lösliche Verbindung, welche die α-Modifikation vorstellt, läfst sich am besten aus Methylalkohol oder aus Äther-Alkohol

umkristallisieren. Sie stellt grofse schuppenartige Tafeln von rötlichgelber Farbe vor, die bei 97—97.5° schmelzen (ohne Zersetzung).

Der in Äther unlösliche Anteil, welcher wohl der β-Modifikation entspricht, bildet dagegen eine undeutliche kristallinische Masse von hellgelber Farbe und vom Schmelzpunkt 115—116°. Er löst sich leicht in Chloroform auf, ohne indessen in die α-Modifikation überzugehen. Eine solche Umwandlung findet indessen statt beim Sieden der Chloroformlösung. Es wollte mir bisher nicht gelingen, die α-Modifikation in das β-Isomere auf übliche Weise umzuwandeln. Auch bei der Zusammenwirkung von Amylselenid mit Kaliumchloroplatinit bildet sich manchmal nur die α-Verbindung.

Die Analyse der beiden Isomeren ergab:

α-Form:

0.1000 g Substanz gaben 0.0275 g Pt
0.1644 g „ „ 0.2050 g CO_2 und 0.0913 g H_2O
0.1350 g „ „ 0.0673 g Se + Pt und 0.0373 g Pt.

$PtC_{20}H_{44}Se_2Cl_2$. Ber.: Pt 27.54 Se 22.31 C 33.90 H 6.21
Gef.: Pt 27.50 Se 22.22 C 34.00 H 6.17

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Bromoform:

0.5258 g Substanz in 38.7623 g Lösungsmittel gaben 0.265° Depression.

$PtC_{20}H_{44}Se_2Cl_2$. Ber.: M = 708. Gef.: M = 737.

β-Form:

0.1000 g Substanz gaben 0.0276 g Pt
0.1438 g „ „ 0.0716 g Pt + Se und 0.0397 g Pt
0.1733 g „ „ 0.2144 g CO_2 und 0.0975 g H_2O.

$PtC_{20}H_{44}Se_2.Cl_2$. Ber.: Pt 27.54 Se 22.31 C 33.90 H 6.21
Gef.: Pt 27.60 Se 22.19 C 33.74 H 6.25

Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege in Bromoform:

0.404 g Substanz gaben in 33.440 g Lösungsmittel 0.225° Depression.

$PtC_{20}H_{44}Se_2Cl_2$. Ber.: M = 708. Gef.: M = 773.

Verbindungen des Phenylselenids $(C_6H_5)_2Se$.

2 Mol. Phenylselenid ergaben mit 1 Mol. K_2PtCl_4 einen orangeroten Niederschlag. Nach 15 stündigem Schütteln war die Lösung

noch nicht vollkommen entfärbt; darum wurde noch Phenylselenid zugefügt und weiter geschüttelt. Nach 20 Stunden war nur noch eine schwache Färbung bemerkbar. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, zwischen Fliefspapier gepreſst und so vom überschüssigen Selenid befreit. Auch in diesem Falle konnte, und zwar mit Hilfe von Chloroform, eine Scheidung des Rohprodukts in zwei Anteile bewirkt werden, welche sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und Farbe voneinander unterschieden. Der leichter lösliche Anteil, welcher wohl der α-Modifikation entspricht, kristallisiert in roten Kristallen vom Schmelzpunkt 180°; der schwer lösliche ist bedeutend heller gefärbt und entspricht augenscheinlich der β-Modifikation. Sein Schmelzpunkt liegt bei 178 bis 179°. Beide Formen sind fast unlöslich in Äther und Alkohol.

Die Analyse ergab folgendes:

α-Form:

0.1230 g Substanz gaben 0.03265 g Pt
0.1567 g „ „ 0.2265 g CO_2 und 0.0409 g H_2O.

$PtC_{24}H_{20}Se_2Cl_2$. Ber.: Pt 26.64 C 39.35 H 2.73
Gef.: Pt 26.54 C 39.42 H 2.90.

β-Form:

0.1134 g Substanz gaben 0.0302 g Pt
0.1632 g „ „ 0.2346 g CO_2 und 0.0437 g H_2O.

$PtC_{24}H_{20}Se_2Cl_2$. Ber.: Pt 26.64 C 39.35 H 2.73
Gef.: Pt 26.63 C 39.20 H 2.97.

Molekulargewichtsbestimmung der α-Form auf kryoskopischem Wege in Bromoform:

0.362 g Substanz in 35.314 g Lösungsmittel gaben 0.21° Depression.

$PtC_{24}H_{20}Se_2Cl_2$. Ber.: M = 732. Gef.: M = 703.

Verbindungen des Diäthyltrimethylendiselenids $C_2H_5SeCH_2CH_2CH_2.Se.C_2H_5$.

1 Mol. K_2PtCl_4 mit 1 Mol. Diäthyltrimethylendiselenid geschüttelt gibt recht schnell einen roten Niederschlag, welcher bei der Verarbeitung mit Chloroform in zwei Anteile zerfällt: 1. Der in Chloroform lösliche Teil ist hellgelb und kann auch aus 1 Mol. K_2PtCl_4 und 2 Mol. Diselenid durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis 70° erhalten werden. Schmelzpunkt 176.5°. 2. Der in

Chloroform unlösliche Teil, schmutziggelb ins braune übergehend, anscheinend amorph, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Sein Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 176—176.5°. Im Gegenteil zu der hellgelben Modifikation reagiert aber dieses zweite Isomere mit dem I. Reisetschen Chlorid unter Bildung von grünem Magnusschen Salz. Beim Erwärmen im trockenen Zustande isomerisiert es sich bei einer Temperatur von etwa 110° in die hell gefärbte Modifikation.

Die Analyse ergab:

Die helle Modifikation:

0.1000 g Substanz gaben 0.0372 g Pt
0.1548 g „ „ 0.0925 g CO_2 und 0.0453 g H_2O.

$PtCl_2Se_2C_7H_{16}$. Ber.: Pt 37.21 C 16.04 H 3.05
Gef.: Pt 37.20 C 16.29 H 3.25.

Die rote Modifikation:

0.1000 g Substanz gaben 0.03725 g Pt
0.1479 g „ „ 0.0878 g CO_2 und 0.0437 g H_2O.

$Pt_2Cl_4Se_4C_{14}H_{32}$. Ber.: Pt 37.21 C 16.04 H 3.05
Gef.: Pt 37.25 C 16.19 H 3.28.

Molekulargewichtsbestimmung der hellen Modifikation nach der kryoskopischen Methode in Bromoform:

0.2268 g Substanz in 35.9700 g Lösungsmittel gaben 0.17° Depression.

$PtCl_2Se_2C_7H_{16}$. Ber.: M = 524. Gef.: M = 536.

Die helle leicht lösliche Form hat somit ein einfaches Molekulargewicht, entsprechend der Formel $PtCl_2C_2H_5.Se(CH_2)_3.SeC_2H_5$, und nach seiner Bildungsweise und anderen Eigenschaften zu urteilen, stellt sie höchstwahrscheinlich die β-Modifikation vor.

Dagegen liegt in dem unlöslichen Isomeren offenbar ein Analogon des grünen Salzes von Magnus, also die γ-Modifikation vor, was vor allem durch seine Wechselwirkung mit dem Chlorid der I. Reisetschen Base bewiesen wird:

$$[Pt(C_2H_5SeCH_2—CH_2—CH_2—SeC_2H_5)_2]PtCl_4 + [Pt.4NH_3]Cl_2 =$$
$$= [Pt(C_2H_5Se—CH_2—CH_2—CH_2—SeC_2H_5)_2]Cl_2 + [Pt.4NH_3]PtCl_4.$$

Zusammenfassung und Schluſs.

Aus den im obigen mitgeteilten Tatsachen geht zunächst hervor, daſs die Isomerieverhältnisse bei den selenorganischen Platin-

verbindungen von der Zusammensetzung $PtCl_2.2R_2Se$ mit denjenigen vollständige Analogie aufweisen, welche von C. W. BLOMSTRAND, P. KLASON, L. TSCHUGAEFF und W. SUBBOTIN bei den entsprechenden Schwefelverbindungen aufgefunden worden sind. In den meisten Fällen treten die Komplexverbindungen von obiger Zusammensetzung, wie solches bereits von PETREN in der Äthylreihe festgestellt worden ist, — in zwei Formen auf, die sich voneinander durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, ihren Schmelzpunkt und ihre Farbe meistens recht scharf unterscheiden. Die eine Form, welche wir aus Analogiegründen als die α-Modifikation betrachten, ist in der Regel nach derselben Methode erhältlich wie die α-Formen entsprechender Schwefelverbindungen. Sie kennzeichnet sich durch verhältnismäfsig leichtere Löslichkeit und dunklere, meistens rote oder gelbrote Farbe. Die andere — β-Modifikation — kennzeichnet sich durch hellere (meistens gelbe) Farbe und Schwerlöslichkeit. Sie ist, wenigstens in einigen Fällen, aus der α-Form erhältlich, und zwar durch Bearbeitung mit überschüssigem Selenid, von welchem 2 Mol. fixiert werden: $PtCl_2.2R_2Se + 2R_2Se = PtCl_2.4R_2Se$ und durch nachträgliche Abspaltung von $2R_2Se$: $PtCl_2.4R_2Se = PtCl_2.2R_2Se + 2R_2Se$.

Diese Eigenschaften, bzw. Bildungsweisen erinnern aufs lebhafteste nicht nur an die entsprechenden Verhältnisse bei den Sulfidverbindungen $PtCl_2.2R_2S$, sondern auch an diejenigen bei den isomeren Platiniaken $PtCl_2.2NH_3$.

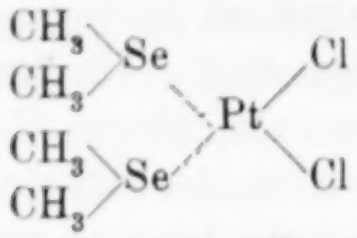
Wollen wir demnach die mutmafsliche Konstitution der im obigen beschriebenen Selenverbindungen zum Ausdruck bringen, so bleibt uns nichts übrig, als uns durch diese Analogie leiten zu lassen. Nun ist noch vor kurzem die Frage nach der Konstitution der komplexen Platinbasen von L. TSCHUGAEFF[1] in einer kritischen Studie eingehend besprochen worden, und zwar mit dem Ergebnisse, dafs zurzeit die beste Ausdrucksweise für das gesamte diesbezügliche Tatsachenmaterial von der A. WERNERschen Koordinationstheorie gegeben wird.

Dieser Theorie gemäfs werden die α- und β-Modifikationen ammoniak- und sulfidhaltiger Platinbasen, wie bereits im Anfang dieser Abhandlung erwähnt, stereochemisch gedeutet, und zwar als cis- und trans-Konfigurationen aufgefafst. Übertragen wir diesen Standpunkt

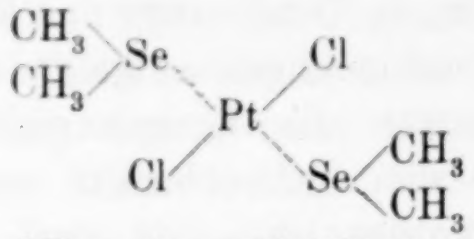
---

[1] L. TSCHUGAEFF, Über die chemische Konstitution der Komplexverbindungen. St. Petersburg 1910.

auf die Platinverbindungen organischer Selenide, so erhalten wir die folgenden Strukturbilder:



α-Form (cis-Modifikation)



β-Form (trans-Modifikation)

Die Analogie zwischen den Plato-Sulfid- und Selenidverbindungen erstreckt sich aber auch noch weiter. So konnte auch bei den Selenidplatinkomplexen das Auftreten eines MAGNUSschen Salzes konstatiert werden, und zwar ganz ebenso wie bei den entsprechenden Schwefelverbindungen für das erste Glied der homologen Reihe. Diesem Salz mit zwei komplexen Ionen müssen wir demnach der Koordinationstheorie gemäfs die Formel $[Pt.4(CH_3)_2Se][PtCl_4]$ zuerteilen.

Demselben Typus des MAGNUSschen Salzes begegnen wir ferner bei den Derivaten des Diselenids $C_2H_5—Se—CH_2—CH_2—CH_2—Se—C_2H_5$, und zwar zeichnet sich hierbei das Salz seiner zyklischen Struktur gemäfs durch einen bedeutend höheren Beständigkeitsgrad aus, als in der Methylreihe, wiederum in vollständiger Analogie mit den entsprechenden Schwefelverbindungen.[1]

Andererseits tritt das monomere Derivat des Diäthyltrimethylendiselenids (auch wie bei dem entsprechenden Disulfid) nur in einer einzigen Modifikation auf, wie solches auch nach der WERNERschen Theorie für eine derartige Verbindung[2] von zyklischer Struktur zu erwarten ist.

Auf Grund dieser Verhältnisse erteilen wir den beiden Platinverbindungen des Diselenids die Formeln:

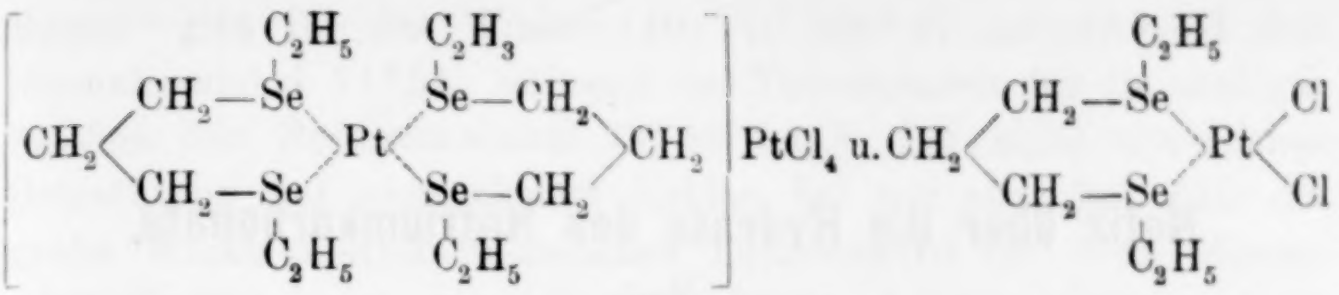
$$[Pt.2C_2H_5—Se—(CH_2)_3—Se—C_2H_5][PtCl_4]$$

und

$$[PtC_2H_5—Se—(CH_2)_3—Se—C_2H_5.Cl_2] \quad \text{bzw.:}$$

[1] Für die Platinverbindung des Diäthyläthylendisulfids $C_2H_5.S.CH_2.CH_2.S.C_2H_5$ ist solches bereits von L. TSCHUGAEFF und SUBBOTIN, *Ber.* **43** (1910), 1200, festgestellt. Neuerdings sind ganz ähnliche Verhältnisse in unserem Laboratorium von Herrn J. BENEVOLENSKY für die Verbindung $C_2H_5.S(CH_2)_3S.C_2H_5$ aufgefunden worden. (Privatmitteilung von L. TSCHUGAEFF).

[2] Aus denselben Gründen treten auch die Platoverbindungen der Diamine, z. B. Äthylendiamin und Propylendiamin, $[PtEnCl_2]$, $[PtPnCl_2]$ usw. nur in je einer Modifikation auf, wie solches seit geraumer Zeit Dank den schönen Untersuchungen von S. JÖRGENSEN und A. WERNER bekannt ist.



Trotz der weitgehenden Analogie, welche, wie wir eben gesehen, zwischen den selenorganischen und schwefelorganischen Platinkomplexen vorhanden ist, treten beim Vergleich der beiden Verbindungsreihen auch gewisse Unterschiede hervor, auf die zum Schlufs noch hingewiesen werden mag.

Obschon die Platosulfidverbindungen bereits eine viel gröfsere Labilität im Vergleich mit den Platiniaken aufweisen, tritt die gegenseitige Umlagerungsfähigkeit der isomeren Formen bei den Selenkomplexen meistens noch in bedeutend höherem Mafse hervor. So z. B. ist die γ-Form der Methylselinidverbindung $PtCl_2.2(CH_3)_2Se$ nur ganz kurze Zeit (einige Stunden) existenzfähig, wogegen sich die entsprechende Schwefelverbindung monatelang unverändert hält. Derselben Ursache ist wohl der Umstand zuzuschreiben, dafs für das Propylselenid eine isomere (β-)Form überhaupt nicht dargestellt werden konnte.

In gewissem Zusammenhang mit dieser Labilität der Platinselenverbindungen steht auch ihre verhältnismäfsig sehr grofse Bildungsgeschwindigkeit aus K_2PtCl_4 und dem entsprechenden Selenid.

Allgemein gesprochen, zeichnet sich das Selenatom durch höhere Beweglichkeit gegenüber dem Schwefelatom aus, und daraus lassen sich die charakteristischen Eigenschaften der Selenide und der Platinselenidkomplexe leicht herausfolgern.

Hierbei ersehe als angenehme Pflicht Herrn Prof. L. Tschugaeff meinen besten Dank für das mir überlassene Thema und die warme Teilnahme für diese Arbeit auszusprechen.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1911.

Notiz über die Hydrate des Natriumkarbonats.

Von

Rud. Wegscheider.

Das Natriumkarbonat bildet bekanntlich drei innerhalb gewisser Grenzen stabile Hydrate, die auf $1\,Na_2CO_3$ 1.7 und $10\,H_2O$ enthalten. Aufserdem ist noch die Existenz eines instabilen Heptahydrats völlig sichergestellt. Es ist aber noch eine erhebliche Anzahl anderer Hydrate beschrieben worden.[1] Bei den meisten ist die von Ketner[2] ausgesprochene Annahme wahrscheinlich, dafs sie Gemische zweier Hydrate oder mit Mutterlauge behaftete Hydrate waren, da ihre Einheitlichkeit nicht dargetan ist. Das Pentadekahydrat von Jacquelain kann ein Gemisch von Dekahydrat und Mutterlauge oder wahrscheinlicher ein Gemisch von Dekahydrat und Eis gewesen sein. Gemische von Hydraten können insbesondere darum leicht erhalten werden, weil $Na_2CO_3.H_2O$ bei Zimmertemperatur in Berührung mit Mutterlauge in wasserreichere Hydrate übergehen kann, was schon Schindler[3] bemerkt hat. Ich habe daher bei der Bearbeitung der Natriumkarbonate für das „Handbuch der Mineralchemie“ von C. Doelter (Dresden, Steinkopff, 1911) alle diese Hydrate mit Ausnahme der eingangs erwähnten vier sichergestellten und des Hydrats $Na_2CO_3.2.5\,H_2O$ als zweifelhaft bezeichnet[4] und insbesondere auch angenommen, dafs J. Thomsen mit seinem Dihydrat der erwähnten Fehlerquelle zum Opfer gefallen ist.[5] Das Hemipentahydrat glaubte ich dagegen als ziemlich gut beglaubigt bezeichnen zu können, da es in mefsbaren Kristallen erhalten wurde; seinen Wassergehalt habe ich mit Rücksicht auf die mehrfach erwähnte Fehlerquelle als einer Überprüfung bedürftig bezeichnet.

Die Kristallform schien jedenfalls das Vorliegen eines vom Monohydrat (Thermonatrit) verschiedenen Hydrats zu beweisen. Denn

---

[1] Literatur in Gmelin-Kraut-Friedheim, Handb. der anorg. Chemie II [1]. (Heidelberg 1906), S. 439—443.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 642.

[3] *Mag. Pharm.* **33** (1831), 15.

[4] S. 168.

[5] S. 183.

Morel[1] gibt für den Winkel $110:1\bar{1}0$ 108° 6′, entsprechend dem Normalenwinkel 71° 54′, während der Thermonatrit für die analogen Flächen den Normalenwinkel 79° 10′ hat.[2] Bei einer neuerlichen Betrachtung der angegebenen Zahlen fiel mir aber auf, dafs der grofse Winkelunterschied zwischen Thermonatrit und dem Morelschen Hydrat kaum mit den angegebenen Achsenverhältnissen im Einklang stehen dürfte. Sowohl Thermonatrit als das Hemipentahydrat sind rhombisch; die Achsenverhältnisse sind 0.827 : 1 : 0.404, bzw. 0.794 : 1 : 0.439. Rechnet man aus dem Achsenverhältnis des Morelschen Hydrats den Winkel $110:1\bar{1}0$, so findet man 103° 6′. 108° 6′ ist also offenbar ein Druckfehler und der Winkel unterscheidet sich von dem analogen des Thermonatrits um nicht viel mehr als 2°. Dieser Unterschied und die Unterschiede im Achsenverhältnis können sehr wohl durch Ausbildungsfehler (Auftreten von Vizinalflächen u. dgl.) hervorgerufen sein, zumal die Kristalle des Hemipentahydrats nicht sehr gut ausgebildet gewesen zu sein scheinen. Somit ist die Identität des Hemipentahydrats mit Thermonatrit wahrscheinlich und die Kristallform geradezu ein Grund, die Identität anzunehmen.

Die meisten Angaben Morels sind mit dieser Annahme vereinbar. Das Auskristallisieren von Monohydrat bei 18—25° ist wohl möglich, da die Lösungen für das Dekahydrat ziemlich leicht übersättigt bleiben, ebenso die Kristallisation unter 15° bei Gegenwart von Natriumphosphat. Die Angabe, dafs die Löslichkeit sich zwischen 0 und 50° wenig ändert, pafst recht gut auf Thermonatrit. Die Angabe Morels, dafs das Salz in seiner Mutterlauge beständig sei, ist unerwiesen. Denn er zieht diesen Schlufs nur daraus, dafs beim Erhitzen gegen 40° die anderen daneben auskristallisierten Natriumkarbonathydrate verschwinden, während das neue Salz bestehen bleibt. Bei dieser Temperatur ist aber das Monohydrat das stabile; es kann sich auch aus den anderen Hydraten beim Erwärmen gebildet haben. Dafs es bei 40° allein übrig blieb, beweist also jedenfalls nicht, dafs es bei Zimmertemperatur von der Mutterlauge nicht verändert wurde. Gegen die Annahme, dafs Morel das Monohydrat in Händen gehabt habe, sprechen nur die (nicht ausführlich mitgeteilten) Analysen. Nach dem früher Bemerkten müfste der gegenüber dem Monohydrat zu hoch gefundene

---

[1] *Bull. soc. f. min.* **12** (1889), 546.

[2] P. Groth, Chemische Kristallographie. II. (Leipzig 1908), S. 196.

Wassergehalt darauf zurückgeführt werden, dafs die Proben infolge Reaktion mit der Mutterlauge mit wasserreicheren Hydraten verunreinigt waren. Nun hat aber MOREL mehrere (die Zahl ist nicht angegeben) Analysen ausgeführt, sowohl unmittelbar nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit, als auch nach kürzerem oder längerem Liegen an der Luft. Die erhaltenen Wassergehalte liegen zwischen 29.7 und 30 %. Bei der Annahme, dafs teilweise umgewandelte Monohydratproben vorlagen, wäre wohl ein stärkeres Schwanken der gefundenen Wassergehalte zu erwarten. Da aber MOREL die Möglichkeit des Vorliegens von Monohydrat überhaupt nicht in Betracht gezogen und sein Salz auf Grund eines hierfür nicht beweisenden Versuchs als gegen die Mutterlauge beständig betrachtet hat, da ferner keine Sicherheit besteht, ob er alle erhaltenen Analysenwerte bei der Veröffentlichung berücksichtigt hat, und da triftige Gründe für das Vorliegen des Monohydrats sprechen, bedürfen seine Angaben über die Zusammensetzung wohl einer Nachprüfung.

Es ist daher nur ein instabiles Hydrat des Natriumkarbonats (das mit $7\,H_2O$) als sichergestellt anzunehmen, so lange nicht neue Tatsachen bekannt werden, die zur Annahme anderer instabiler Hydrate nötigen.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1911.

Phosphoroxychlorid als kryoskopisches Lösungsmittel.

Von

Giuseppe Oddo und Anna Mannessier.[1]

Vor einigen Monaten veröffentlichte P. Walden in dieser Zeitschrift[2] eine Mitteilung über die Molekulargröfse von Stickstoffpentoxyd, Überchlorsäureanhydrid, Jodsäureanhydrid und Cyanjodid in Phosphoroxychlorid bei der kryoskopischen Bestimmung. Während sich bei dieser Fortsetzung, zum Teil auch Wiederholung der Untersuchungen, die der eine von uns (Oddo) über dieses Lösungsmittel vor 10 Jahren[3] ausführte, für eine Reihe von Resultaten Übereinstimmung ergibt, glaubt Walden die damals für den Schmelzpunkt einerseits und die kryoskopische Konstante andererseits ermittelten Werte als ungenau, weil zu niedrig, nachgewiesen zu haben. In der vorliegenden Abhandlung gedenken wir zu zeigen, wie die betreffenden Verhältnisse liegen.

1. Schmelzpunkt. Aus keiner der Abhandlungen von Oddo geht hervor, dafs er diese Konstante jemals für absolutem Phosphoroxychlorid bestimmt hat. Man findet vielmehr ausdrückliche Erklärungen und unzweideutige experimentelle Angaben, die den Beweis liefern, dafs Oddo das von ihm als Lösungsmittel benutzte Phosphoroxychlorid als hydrathaltig ansah, obwohl es äufserlich einwandsfrei erschien.

Tatsächlich liest man in der ersten Abhandlung,[4] gleich nach der Beschreibung der Darstellung und Reinigung und nach Angabe des Gefrierpunktes -1.782^0,[5] den auch Walden zitiert, folgendes wörtlich: „doch stieg der Schmelzpunkt beim Aufbewahren (des Oxychlorids) in einem Gefäfs mit absolut schliefsendem eingeschliffenem Stopfen, mit und ohne Paraffindichtung, von Tag zu Tag langsam an; zugleich setzten sich an den Wandungen und

---

[1] Aus dem Italienischen übersetzt von R. J. Meyer-Berlin.

[2] *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 307.

[3] *Rend. Accad. Lincei* **10**, Ser. 5a, I sem. 452; II sem. 54. 116. 207 (1901); *Gazz. chim. ital.* **31** II (1901), 138. 146. 151. 158; **33** II (1903), 427; *Bull. soc. chim.* [3] **25** (1901), 897.

[4] l. c. *Gazz. chim.* S. 3 und *Rendic.* S. 453.

[5] In den Rendiconti fehlt an der betreffenden Stelle infolge eines Druckfehlers das Minuszeichen.

am Boden des Gefäfses Hydratationsprodukte in Form durchsichtiger gummiartiger Tropfen ab. Da suchte man mit allen Mitteln die Absorption von Luftfeuchtigkeit zu verhinder ist zu glauben, dafs solche Produkte im Oxychlorid gelöst blieben unbeschadet des ganzen Reinigungsprozesses . . . . . ."

Ferner heifst es in der Arbeit über Schwefelsäure — und Dischwefelsäureanhydrid:[1] „Comme je l'ai montré dans un mémoire précédant, l'oxychlorure de phosphore contient toujours des produits d'hydratation que ni par distillation, ni par cristallisation on ne parvient à éliminer complétement." — Es folgt dann die Beschreibung des Verfahrens, mit dessen Hilfe die genannte Schwierigkeit mit Sicherheit überwunden werden kann.

Walden dagegen und mit ihm verschiedene andere Autoren, haben sich, statt sich an die Originalmitteilungen zu halten, die irrtümliche Wiedergabe von Bruni[2] zu eigen gemacht, der, obwohl selbst Italiener, zuerst das Mifsverständnis veranlafste; und so kommt es, dafs sie infolge seines Versehens den Autor gerade das Entgegengesetzte von dem sagen lassen, was er wirklich geschrieben hat.

Es ist übrigens nicht ohne Interesse festzustellen, dafs auch Walden darauf verzichtete das Phosphoroxychlorid absolut wasserfrei darzustellen. Nachdem er es nämlich auf den Schmelzpunkt 1.25° gebracht hat, fügt er hinzu (l. c. S. 309): „Weitere Versuche den Schmelzpunkt auf die Höhe von +2° (Besson) oder +2.5° (Thorpe) zu bringen, wurden unterlassen wegen der unangenehmen Eigenschaften des Phosphoroxychlorids . . . . . .". Dieses Präparat hat er dann, wie er angibt, als Lösungsmittel benutzt.

Wir haben nun versucht, es vollkommen wasserfrei zu gewinnen und den Erstarrungspunkt zu bestimmen. Tatsächlich erfordert dies eine lange und mühevolle Arbeit, weil sie sowohl unter Ausschlufs jeder Spur Feuchtigkeit als auch ohne jede Unterbrechung durchgeführt werden mufs.

Schon eine Ruhepause weniger Stunden genügt nämlich, um den bis dahin erreichten Erstarrungspunkt von neuem zu erniedrigen, ohne dafs wir hierfür eine bestimmte Ursache hätten entdecken können, die aber keinesfalls mit dem Anziehen von Luftfeuchtigkeit in Beziehung steht. Das von uns befolgte Verfahren ist das von Walden angegebene: Das Oxychlorid des Handels, bezogen von der Firma Erba in Mailand, wurde zweimal über etwas Phosphor-

[1] l. c. *Bull.* S. 898; *Gazz.* S. 162; *Rend.* S. 210.

[2] Landolt-Börnstein-Meyerhoffer Tabellen (1905), S. 501.

pentoxyd unter gleichzeitigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes fraktioniert destilliert. Die mittlere Fraktion, die gesammelt wurde, ging zuerst zwischen 107 und 108° und das zweite Mal fast konstant bei 107° über.

Der Schmelzpunkt war 0.864°. Diese Fraktion wurde dann wiederholten partiellen Kristallisationen unterworfen, wobei die Mutterlaugen möglichst schnell und vollständig dekantiert wurden. Diese wurden in die mit Schliff versehene Flasche vollgezogen, in der man die Destillate gesammelt hatte; als Verschlufs diente das mit Hilfe eines leichten Gummiringes eingeführte kryoskopische Thermometer. Gekühlt wurde nur mit schmelzendem Eis.

Die bei den aufeinander folgenden Operationen beobachteten Erstarrungspunkte waren folgende:

II.	0.878°	IV.	1.148°
III.	1.118°	V.	1.370°

Die beiden folgenden Bestimmungen, die 12 Stunden später am folgenden Tage ausgeführt wurden, lieferten wieder etwas niedrigere Werte als die letzte (V.). Während der Nacht war die Flasche mit dem eingeschliffenen Stopfen verschlossen im Phosphorpentoxyd-Exsikkator aufbewahrt worden. Nachdem der Nullpunkt des Thermometers von neuem kontrolliert worden war, erhielt man bei zwei aufeinander folgenden fraktionierten Kristallisationen und Dekantationen die Erstarrungspunkte 1.185° und 1.255°. Das dann übrig bleibende Produkt reichte für eine Fortsetzung der Operation nicht mehr aus. Andere Versuche lieferten ebenfalls keinen höheren Wert als 1.37°, so dafs wir diese Zahl als den höchsten Erstarrungspunkt des Phosphoroxychlorids annehmen und die noch höheren Werte von Besson und von Thorpe für irrtümlich halten müssen.

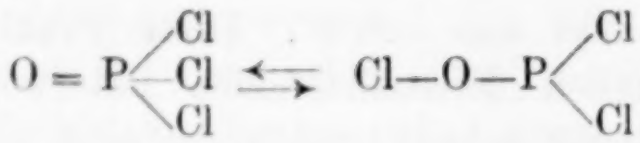
Wir haben nun einige Versuche angestellt, um die Ursache der nach der Ruhepause beobachteten Erniedrigung des Erstarrungspunktes aufzuklären, die, wie bereits hervorgehoben wurde, ganz unabhängig von dem Zutritt irgendwelcher Spuren atmosphärischer Feuchtigkeit auftritt und die wohl kaum in der Hygroskopizität des Glases eine ausreichende Erklärung findet.

Im Hinblick auf die Möglichkeit einer teilweisen Dissoziation unter Chlorabspaltung, etwa:

$$POCl_3 \rightleftarrows POCl + Cl_2$$

liefsen wir durch das annähernd wasserfreie Präparat nach einem Tage der Ruhe einen trockenen Luftstrom passieren, der dann durch Wasser geleitet wurde; doch konnte mit einer Jodkalium-Stärke-

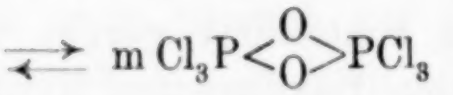
lösung keine Spur von freiem Chlor nachgewiesen werden. Als zweite Hypothese bot sich die Erwägung dar, dafs möglicherweise das reine Produkt aus einem Gleichgewichtszustande folgender Art resultieren könne:



In diesem Falle wäre das rechtseitige Produkt ein gemischtes Anhydrid, und durch Einwirkung von Wasser müfste man neben Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure auch phosphorige Säure und unterchlorige Säure erhalten.

Als man jedoch diese Zersetzung langsam bei 0° unter Zusatz einiger Tropfen $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat unter Rühren und Eiskühlung vor sich gehen liefs, konnte man keine Entfärbung beobachten, auch nicht bei Aufwendung beträchtlicher Mengen des Oxychlorids.

Als wahrscheinlichste Hypothese erscheint uns danach die Annahme, dafs das Phosphoroxychlorid, das bis zu einem gewissen Grade molekular assoziiert ist, wie der eine von uns (Oddo) gezeigt hat,[1] im reinen Zustande bei der fraktionierten Kristallisation und dem Abdekantieren der Mutterlaugen sein Gleichgewicht:



verschiebt und dafs es im Ruhezustand dasselbe wiederherzustellen strebt, womit eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes verbunden ist.[2]

Wie dem auch sei, jedenfalls überhob uns diese Erscheinung der Mühe für die zu schildernden Versuche ein Phosphoroxychlorid mit dem maximalen Erstarrungspunkte herzustellen; und aus demselben Grunde glauben wir nicht, dafs Walden, der die Erscheinung gar nicht erwähnt, in allen Fällen, wie er meint, ein Oxychlorid vom Schmelzpunkt 1.25° benutzt hat.

Wir haben uns also im allgemeinen beim Gebrauche für die Kryoskopie auf eine doppelte Behandlung mit Phosphorpentoxyd, auf wiederholte fraktionierte Destillationen, wie oben beschrieben, und eine oder zwei partielle Kristallisationen mit Abdekantieren der Mutterlaugen beschränkt.

Man erhielt das Oxychlorid so mit Erstarrungspunkten, die zwischen 0.4—0.9° variierten, diese Präparate wurden benutzt.

---

[1] *Gazz. chim. ital.* 32 II (1902), 132.

[2] Neuerdings wurde von A. Smits und H. L. Leew eine ähnliche Beobachtung mit Phosphor gemacht. *Chem. Centrbl.* **1911** I, 1338.

2. Kryoskopische Konstante. Oddo, der stets ein Oxychlorid als Lösungsmittel anwandte, das unter 0° schmolz, leitete den Wert für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung aus den mit Kohlenstofftetrachlorid, Toluol, Schwefelchlorür und Brom ausgeführten Bestimmungen ab. Als Mittel aller experimentellen Resultate erhielt er die Zahl 70.16; da aber mit den drei letztangeführten Stoffen sehr nahe übereinstimmende Werte erhalten wurden, die nur wenige Dezimalen um die Zahl 69 schwankten, so schlug er vor, diesen Wert als empirische Konstante anzunehmen. Dieselbe fand ihre Bestätigung beim weiteren Studium aller solcher Substanzen, die sich zweifellos ohne molekulare Veränderung auflösen, nämlich folgender: JCl, $SiCl_4$ und $SiBr_4$, PCl_3 und PCl_5 sowie auch SCl_2.

Walden dagegen wandte stets ein annähernd absolutes Lösungsmittel, vom Schmelzpunkt 1.25° nach seiner Angabe, an und erhielt mit den verschiedenen von ihm geprüften Substanzen für K folgende Mittelwerte:

Naphthalin	79.9
Benzol	78.5
Nitrobenzol	75.5
PCl_3	73.8
CCl_4	76.1
Mittel:	76.8

Diesen hohen Wert, 76.8, schlug er vor als Konstante anzunehmen.

Man sieht, dafs nicht zwei von diesen Zahlen untereinander übereinstimmen. Die Differenz zwischen der höchsten und der niedrigsten beträgt 6.1. Solche Verschiedenheiten können unmöglich zufällig sein.

Ehe wir uns jedoch an die Ermittelung der hier zugrunde liegenden Störung machten, haben wir es für richtig gehalten, einige der von Oddo mit Phosphoroxychlorid — unter 0° schmelzend — ausgeführten Versuche zu wiederholen. Zu diesem Zweck wurde das käufliche Produkt in der Weise gereinigt, dafs man einen Strom trockener Luft hindurch leitete, dann destillierte, die mittlere Fraktion vom Siedepunkte 107—108° auffing und sie zweimal fraktioniert kristallisierte unter Abdekantieren der Laugen. Das Produkt schmolz dann bei −1.212°.

Es wurden folgende Resultate erhalten.

Schwefelchlorür $S_2Cl_2 = 135.0$.

$POCl_3$	Substanz	Konzentration	Erniedrigung	K
18.7393	0.5932	3.165	1.677°	71.2
—	1.0982	5.859	3.055	69.5
			Mittel:	70.4

Toluol $C_6H_5CH_3 = 92$.

21.1958	0.2710	1.278	0.990°	71.1

Bei den oben erwähnten vor 10 Jahren ausgeführten Versuchen hatte Oddo mit S_2Cl_2 erhalten: $K = 69.38$ und 69.32 und mit Toluol 69.64. Mit Rücksicht auf die Natur des Lösungsmittels kann die Übereinstimmung eine gute genannt werden; man kann daher für das hydrathaltige, ungefähr bei -1^0 schmelzende Oxychlorid die früher angenommene Zahl 70.2 als empirische Konstante beibehalten. Dagegen wird der Wert dieser Konstante höher, wenn man das, wie angegeben, mit Phosphorpentoxyd entwässerte Produkt anwendet, das oberhalb 0^0 schmilzt; doch erreicht er nicht im entferntesten die von Walden angegebene Zahl 76.8.

Die folgenden Tabellen geben die Resultate wieder, die von uns mit dem so gereinigten Phosphoroxychlorid erhalten wurden, das im Verlauf der Versuche zwischen 0.4 und 0.9° schmolz.

1. Essigsäureanhydrid $(CH_3.CO)_2O = 102$.

$POCl_3$	Substanz	Konzentration	Erniedrigung	K
21.000	0.2675	1.274	0.917°	73.4
—	0.5086	2.403	1.689	71.6
—	0.8489	4.042	2.794	70.5
16.3180	0.5230	3.205	2.297	73.1
—	0.6988	4.282	2.982	71.0
			Mittel:	71.9

2. n-Propyläther $(C_3H_7)_2O = 102$.

19.3601	0.2391	1.235	0.871°	71.9
—	0.3261	1.684	1.201	72.7
—	0.7067	3.650	2.511	70.2
			Mittel:	71.6

3. Aceton $CH_3.CO.CH_3 = 58$.

$POCl_3$	Substanz	Konzentration	Erniedrigung	K
23.2545	0.1478	0.635	0.803°	73.3
—	0.3859	1.659	2.079	72.6
23.7665	0.1843	0.775	0.949	71.0
			Mittel:	72.3

4. n-Hexan $C_6H_{14} = 86$.

$POCl_3$	Substanz	Konzentration	Erniedrigung	K
20.6015	0.1591	0.772	0.657°	73.2
—	0.4691	2.277	1.916	72.3
18.9586	0.2229	1.175	1.000	73.1
			Mittel:	72.9

5. Schwefelchlorür $S_2Cl_2 = 135$.

19.1040	0.4650	2.435	1.322°	73.2
20.9445	0.3036	1.449	0.798	74.3
—	0.5833	2.784	1.524	73.9
			Mittel:	73.8

6. Cyklohexanon $C_6H_{10}O = 98$.

20.6547	0.1910	0.925	0.655°	69.4
—	0.3755	1.818	1.304	70.3
—	0.5585	2.704	1.955	70.8
			Mittel:	70.2

Kurz zusammengefafst ergaben sich also aus dem Studium dieser 6 Substanzen folgende Mittelwerte für K:

Essigsäureanhydrid . . .	71.9
n-Propyläther	71.6
Aceton	72.3
n-Hexan	72.9
S_2Cl_2	73.8
Cyklohexanon.	70.2
Generalmittel K:	72.1

Neben diesen Substanzen haben wir unter Benutzung desselben Lösungsmittels eine Reihe anderer studiert, die weit höhere Werte für K ergaben. Es waren dies die folgenden:

1. Benzol $C_6H_6 = 78$.

$POCl_3$	Substanz	Konzentration	Erniedrigung	K
20.4406	0.1858	0.909	0.891°	76.4
—	0.3388	1.657	1.611	75.8
			Mittel:	76.1

2. Toluol $C_6H_5.CH_3 = 92$.

19.6880	0.1855	0.942	0.830°	81.1
—	0.3603	1.830	1.580	79.4
21.5135	0.1319	0.613	0.532	79.8
—	0.3017	1.420	1.206	78.1
			Mittel:	79.6

3. Nitrobenzol $C_6H_5.NO_2 = 123$.

$POCl_3$	Substanz	Konzentration	Erniedrigung	K
18.2548	0.1377	0.754	0.465°	75.8
—	0.3445	1.887	1.151	75.0
			Mittel:	75.4

4. Naphthalin $C_{10}H_8 = 128$.

22.0875	0.1090	0.493	0.304°	78.9
—	0.2295	1.039	0.634	78.1
—	0.3825	1.732	1.074	79.4
			Mittel:	78.8

5. Nitronaphthalin $C_{10}H_7.NO_2 = 173$.

22.058	0.1919	0.869	0.410°	81.6
—	0.3715	1.684	0.796	81.6
—	0.5117	2.319	1.064	79.3
19.6814	0.2249	1.244	0.579	80.5
—	0.3520	1.788	0.854	82.6
			Mittel:	81.1

6. Inden $C_9H_7N = 117$.

23.5956	0.1894	0.8026	0.548°	79.2
—	0.3661	1.5515	1.034	77.3
			Mittel:	78.3

Zusammengefafst sind die Mittelwerte von K bei dieser zweiten Reihe von 6 Substanzen folgende:

Benzol	76.1
Toluol	79.6
Nitrobenzol	75.4
Naphthalin	78.8
α-Nitronaphthalin . .	81.1
Inden	78.3
Generalmittel K:	78.2

Die Differenz mit dem Generalmittel der vorhergehenden Reihe ist eine sehr erhebliche, nämlich 6.1. — Welcher der beiden Werte ist nun der zuverlässigere?

Der erste wurde abgeleitet aus dem Studium von fünf organischen Verbindungen, unter ihnen vier aliphatische mit verschiedener Funktion und eine alizyklische; aufserdem eine anorganische Substanz, nämlich S_2Cl_2, und zwar differieren die Mittel der einzelnen Bestimmungen nur geringfügig untereinander. Ein wenig weicht nur ab der Wert für das Cyklohexanon; will man diese Verbindung ausschliefsen, so würde das Mittel für die fünf anderen von 72.1 auf 72.8 steigen.

Das zweite Generalmittel dagegen resultiert ausschliefslich aus Bestimmungen an Substanzen der aromatischen Reihe. Diese ergaben sämtlich für K höhere Mittelwerte als bei der ersten Reihe, und aufserdem weichen die Mittel für die einzelnen Stoffe in bemerkenswerter Weise voneinander ab. Daraus ergibt sich offenbar dafs das Phosphoroxychlorid auf aromatische Substanzen bei der Auflösung einwirkt. Es kann dies geschehen, indem Wasserstoff entweder durch Chlor oder durch $POCl_2$ substituiert wird.

In beiden Fällen resultiert daraus eine Vermehrung der kryoskopisch aktiven Teilchen und infolge dessen auch eine höhere Gefrierpunktserniedrigung als die unangegriffene Substanz zeigen würde, und schliefslich auch eine Erhöhung von K nach der bekannten Gleichung $KC = MA$, in der K wachsen mufs, wenn A gröfser wird und M und C konstant bleiben. Der Versuch hat unsere Voraussetzung bestätigt. Benzol, Nitrobenzol und Naphthalin wurden in $POCl_3$ vom Schmelzpunkt 0.7—0.8° unter den bei der Kryoskopie eingehaltenen Bedingungen der Temperatur und Konzentration gelöst und die drei Lösungen, nachdem man sie eine $^1/_2$ Stunde lang in einer Kältemischung von $-5°$ gehalten hatte, tropfenweise in eisgekühltes destilliertes Wasser unter Rühren eingegossen. Nach vollständiger Zersetzung des Oxychlorids wurden die erhaltenen drei Produkte mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Lösungen wiederholt mit Wasser gewaschen, bis die Waschwässer keine Chlorionenreaktion mehr gaben.

Die Naphthalinlösung erforderte bis zu 20 Waschungen, die beiden anderen etwas weniger. Nach Verjagung des Äthers wurden die Rückstände mit chlorfreiem Ätzkalk verbrannt. Hierbei wurde besonders im Nitrobenzol, in etwas geringerem Mafse im Naphthalin gebundenes Chlor gefunden, während im Benzol keine Spur davon enthalten war.

Sämtliche Mutterlaugen sowie die Waschwässer wurden mit Barythydrat neutralisiert, zur Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, dann von neuem verdampft und wiederum mit Alkohol aufgenommen. Nach Vertreibung des Lösungsmittels ergaben die wässerigen Lösungen aller drei Rückstände einen geringen Niederschlag von Bariumsulfat, ein Beweis für die Bildung kleiner Mengen von Phosphinsäuren. Alles dies zeigt, dafs die aromatischen Substanzen in der oben auseinandergesetzten Weise Substitutionen erleiden und deshalb für die Bestimmung der Konstante unbrauchbar sind. Für letztere bleibt also

der von uns aus der ersten Versuchsreihe abgeleitete Wert 72.1 maſsgebend.

Walden hat darauf hingewiesen, daſs vor Oddo, nämlich vom Jahre 1891 an, Huntley den Wert dieser Konstante unter Benutzung von PCl_3 zu 73.7 ermittelt hat. Diese Tatsache war Oddo, wie auch anderen, entgangen, infolge einer Lücke im Referatenregister der „Berichte“, dessen Literaturnachweise er damals benutzen konnte. Hierin kommen die Stichworte „Phosphorylchlorid“ oder „Phosphoroxychlorid“ in den Jahren 1891 und 1892 überhaupt nicht vor und die Arbeit von Huntley[1] war nur zu ermitteln, wenn man den Namen des Autors kannte.

Aus der Bestimmung des Wertes für K und der des Schmelzpunktes ergibt sich nun die latente Schmelzwärme des Phosphoroxychlorids nach der Formel von van't Hoff:

$$\lambda = \frac{0.02 \cdot T^2}{K} = \frac{0.02\,(274.37)^2}{72.1} = 20.9\,.$$

Walden dagegen berechnete unter Zugrundelegung der von ihm abgeleiteten Konstante, 76.8, die wir als irrtümlich nachgewiesen haben und des von Thorpe angegebenen Erstarrungspunktes 2.5, der, wie wir sahen, unerreichbar ist, für λ den Wert 19.8.

Zusammenfassung.

Aus der Gesamtheit unserer experimentellen Resultate ergibt sich folgendes:

1. Phosphoroxychlorid, welches noch hydrathaltig ist und einen Erstarrungspunkt von ungefähr 1^0 unter Null besitzt, ergibt als Lösungsmittel eine empirische kryoskopische Konstante 70.2, entsprechend dem Wert, der bereits früher von G. Oddo bestimmt wurde.

2. Der höchste erreichbare Wert für den Erstarrungspunkt des Phosphoroxychlorids, den man durch Destillation desselben über P_2O_5 und durch wiederholte teilweise Kristallisationen und Abdekantierungen erzielt, ist $+1.37^0$. Die höheren von Besson und Thorpe angegebenen Werte müssen daher als irrtümlich bezeichnet werden. Ferner müssen die Zahlen -1.782 oder $+1.782$, die zuerst von Bruni, dann von anderen, Walden inbegriffen, irrtümlicherweise G. Oddo zugeschrieben wurden, aus der Literatur gestrichen werden.

---

[1] *Ber.* **24** (1891), Ref. 620.

3. Phosphoroxychlorid, das nach dem obigen Verfahren das Maximum seines Erstarrungspunktes erreicht hat, behält dasselbe nicht bei, aus Gründen, die sich nicht mit Bestimmtheit ermitteln liefsen. Für die Zwecke der Kryoskopie genügt es, dasselbe durch Entwässerung über P_2O_5, durch Destillation und einige partielle Kristallisationen zu reinigen, um es brauchbar zu machen. So dargestellt, zeigt es einen Schmelzpunkt, der zwischen 0.4 und 0.9° variiert.

4. Mit einem Produkt dieses Reinheitsgrades erhält man eine Konstante, die ein wenig höher ist, als im obigen Falle, nämlich im Mittel = 72.1.

Die kleine Differenz ist vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, dafs sich im ersteren Falle Mischkristalle des Lösungsmittels mit den Hydraten bilden. Substanzen mit aromatischem Kern lassen sich für kryoskopische Zwecke nicht verwenden, weil sie im allgemeinen unter Substitution des Kernwasserstoffes durch — Cl oder — $POCl_2$ angegriffen werden. Deshalb ist die von WALDEN gefundene Konstante 76.8 unrichtig, weil zu hoch.

5. Aus den beiden Daten — Schmelzpunkt und K — berechnet sich nach der Formel von VAN'T HOFF die latente Schmelzwärme des Phosphoroxychlorids $\lambda = 20.9$.

Die Handhabung dieses Lösungsmittels in der Kryoskopie ist zwar infolge der starken Reizwirkung, die es auf die Schleimhäute ausübt, wegen seiner grofsen Hygroskopizität und seiner ausgesprochenen Neigung auf andere Stoffe chemisch einzuwirken, zweifellos mit Schwierigkeiten verbunden.

Trotzdem konnte G. ODDO zeigen, dafs es in seiner Anwendung für das Studium der Sauerstoff- und Chloroanhydride, das jetzt in der Arbeit von WALDEN eine Fortsetzung gefunden hat, und auch für die Aufklärung der Salznatur und die Art der Ionenspaltung gewisser Halogenverbindungen, die sich im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegenüber Wasser, ohne Reaktion auflösen, ein wertvolles Lösungsmittel darstellt.

In weiteren Mitteilungen werden wir über andere wichtige Anwendungen des Phosphoroxychlorids in der Kryoskopie berichten.

Pavia, Istituto di Chimica generale, August 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1911.

Die lineare Ausdehnung der festen Elemente als Funktion der absoluten Schmelztemperatur.

Von

A. Stein.

Mit 1 Figur im Text.

Den Ausdehnungskoeffizienten hat bereits im Jahre 1878 Wiebe in Beziehung zu Atomvolumen und Schmelzpunkt zu setzen gesucht.[1] Während dort die körperliche Ausdehnung des Atomvolumens berücksichtigt wird, kommt im folgenden die lineare Ausdehnung in Betracht. Da nämlich in den Atomvolumina verschiedener Elemente gleichviel Atome vorhanden sind, so verhalten sich die Atomabstände, tetraedrische Anordnung vorausgesetzt, wie die Kubikwurzeln aus den Atomvolumina. Die lineare Ausdehnung des Atomvolumens $\alpha \sqrt[3]{v}$, wo α der lineare Ausdehnungskoeffizient und v das Atomvolumen, bedeutet demnach die relative Vergrößerung der Atomabstände bei Erwärmung um 1°.

In folgender Tabelle sind für 20 Elemente zusammengestellt:

I. Absolute Schmelztemperatur (T_s);
II. linearer Ausdehnungskoeffizient ($\alpha \cdot 10^6$);
III. Atomvolumen (v);
IV. lineare Ausdehnung des Atomvolumens ($\alpha \sqrt[3]{v} \cdot 10^6$);
V. Produkt aus linearer Ausdehnung des Atomvolumens und absoluter Schmelztemperatur ($\alpha \sqrt[3]{v}\, T_s \cdot 10^2$).

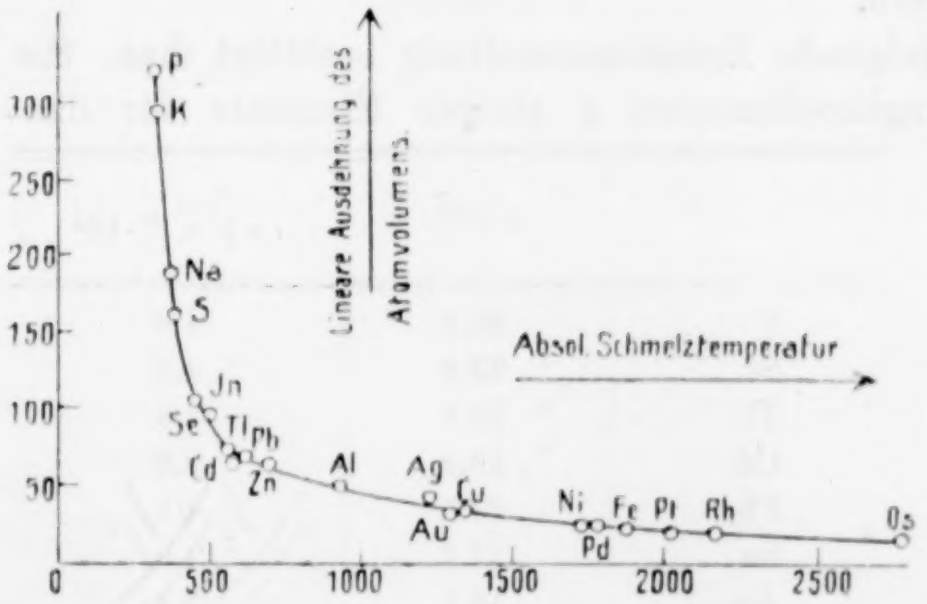
Zugrunde gelegt wurden hauptsächlich die Ausdehnungskoeffizienten nach Fizeau für das Intervall 40—41°. Ausgewählt wurden die Elemente mit gut bekannten Schmelzpunkten oberhalb 40° mit Ausnahme derjenigen kristallinischen Elemente wie Antimon und Wismut, die nach verschiedenen Richtungen hin eine ungleiche Ausdehnung erleiden.

Die Abhängigkeit der linearen Ausdehnung des Atomvolumens (IV) von der Schmelztemperatur ist augenfällig. Bei graphischer

[1] Wiebe, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 610; **12** (1879), 788. 1761.

Element	I T_s	II $\alpha \cdot 10^6$	III v	IV $\alpha \sqrt[3]{v} \cdot 10^6$	V $\alpha \sqrt[3]{v}\, T_s \cdot 10^3$
P	317°	125	17.0	320	10.1
K	335	83	45.5	294	9.8
Na	370	65	23.7	187	6.9
S	392	64.1	15.7	161	6.3
In	449	41.7	15.3	104	4.7
Se	490	36.8	18.5	97.3	4.8
Tl	573	30.2	17.2	77.9	4.5
Cd	593	30.7	13.0	72.2	4.3
Pb	599	29.2	18.2	76.8	4.6
Zn	692	29.2	9.5	61.8	4.3
Al	927	23.1	10.1	50.0	4.6
Ag	1223	19.2	10.3	41.8	5.1
Au	1337	14.4	10.2	31.3	4.2
Cu	1357	16.8	7.1	32.3	4.4
Ni	bei 1720	12.8	6.7	24.1	4.2
Pd	„ 1770	11.8	9.3	24.7	4.4
Fe	„ 1870	11.9	6.6	22.0	4.2
Pt	„ 2030	9.0	9.1	18.8	3.8
Rh	„ 2170	8.5	9.5	18.0	3.9
Os	„ 2770	6.6	8.9	13.7	3.8

Darstellung, wo die Abszissen die absoluten Schmelztemperaturen, die Ordinaten die linearen Ausdehnungen der Atomvolumina sind, ordnen sich die Elemente auf folgender Kurve.



Den Charakter derselben zeigt der Gang des Produktes aus linearer Ausdehnung des Atomvolumens und absoluter Schmelztemperatur (V). Dieses Produkt nimmt mit steigender Schmelztemperatur von gröfseren zu kleineren Zahlen ab. In der Mitte,

etwa von Indium bis Eisen, ändert es sich aber nur wenig. Es ist für dieses Gebiet annähernd $\alpha \sqrt[3]{v}\, T_s = \text{konst}$. Die Kurve ist also in ihrem mittleren Verlaufe eine gleichseitige Hyperbel mit den Asymptoten als Koordinatenachsen.

Die Abweichungen der Kurvenäste bei sehr tiefen und sehr hohen Schmelzpunkten zeigen bestimmte Gesetzmäfsigkeit. Nach tiefen Schmelzpunkten zu steigt das Produkt rasch an, nach hohen zu fällt es allmählich. Da sich mit der Temperatur Ausdehnungskoeffizient und Atomvolumen ändern, so wird für jede Temperatur eine besondere Kurve existieren. Nun sind für Elemente mit niedrigen Schmelzpunkten nicht nur die Ausdehnungskoeffizienten sehr grofs, sondern auch deren Änderungen. So ist z. B. die Zunahme des Koeffizienten bei gleicher Temperatursteigerung bei Schwefel über 40mal so grofs wie bei Platin. Demnach wird nach niederer Temperatur zu die Ausdehnung des Atomvolumens bei Stoffen mit niedrigem Schmelzpunkt sehr viel rascher abnehmen, als bei denen mit hohem Schmelzpunkt. So sinkt beim Schwefel die lineare Ausdehnung des Atomvolumens ($\alpha \sqrt[3]{v} \cdot 10^6$) von 161 bei 40° auf etwa 127 bei 0°, während beim Platin eine Änderung von 18.8 bei 40° auf nur 18.2 bei 0° eintritt. Das Produkt $\alpha \sqrt[3]{v}\, T_s$ sinkt damit beim Schwefel von 6.3 auf 4.9, beim Platin dagegen von 3.8 auf nur 3.7. Daher wird sich nach tieferen Temperaturen zu die Kurve in ihrem gesamten Verlaufe der gleichseitigen Hyperbel mehr und mehr nähern.

Die folgende Zusammenstellung bestätigt dies. Sie enthält die Ausdehnungskoeffizienten α einiger Elemente für das Intervall 0

	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha \sqrt[3]{v}\, T_s \cdot 10^2$
S	50.4	4.9
Se	32.3	4.2
Tl	25.6	3.8
Cd	26.9	3.8
Pb	27.3	4 3
Zn	27.4	4.0
Au	13.6	3.9
Cu	14.8	3.9
Ni	11.9	3.9
Pd	10.1	3.8
Fe	10.9	3.8
Pt	8.6	3.7
Rh	8.2	3.8

bis 1° nach MATTHIESSEN und die sich daraus ergebenden Produkte $\alpha \sqrt[3]{v}\, T_s$.

Man erkennt, dafs für die Temperatur 0° das Produkt bereits annähernd konstant bleibt von Selen bis Rhodium.

Es erscheint demnach berechtigt, als Gesetz der Ausdehnung der festen Elemente zu formulieren:

$$\alpha \sqrt[3]{v}\, T_s = \text{konst.}$$

Die lineare Ausdehnung des Atomvolumens entspricht, wie schon erwähnt, der Vergröfserung der Atomabstände. Diese ist also indirekt proportional der absoluten Schmelztemperatur. Wenn man nach dem Gesetz von DULONG und PETIT die Atomwärmen und auch die Arbeiten, die in der Vergröfserung des Atomabstandes liegen, bei den verschiedenen Elementen annähernd gleichsetzen darf, so ist dann die Kraft, gegen welche die Verschiebung bei der Wärmeausdehnung erfolgt, proportional der absoluten Schmelztemperatur.

Grimma i. S.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1911.

Die Löslichkeit von Alkalimetallsalzen in den dazu gehörigen Säuren.

Von

W. Herz.

Bei der Durchsicht der Literatur fiel mir auf, dafs für die Löslichkeiten der Alkalimetallsalze in den zugehörigen Säuren keine genauen Zahlen angegeben werden; ich habe infolgedessen einige quantitative Versuche darüber angestellt. Die Löslichkeitsangaben beziehen sich auf 25°.

Die Löslichkeitsbestimmungen von Alkalichloriden in Salzsäure erfolgten derart, dafs das Salz im Überschufs mit den Chlorwasserstofflösungen bis zur völligen Sättigung geschüttelt wurde. Von der klaren Lösung pipettierte ich ein bestimmtes Quantum ab, in dem zuerst der Säuregehalt durch Kalilauge mit Phenolphtalein als Indikator zur Bestimmung gelangte; darauf wurde die Lösung zur Entfernung der Rotfärbung mit einem Tropfen Essigsäure versetzt, einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzugegeben und der Chlorionengehalt mit Silberlösung titriert; durch Subtraktion der den Wasserstoffionen entsprechenden Quantität Halogenionen von der Gesamtmenge erhält man den Gehalt an gelöstem Salz.

Die folgenden Löslichkeitsangaben bedeuten Millimole in 10 ccm Lösung.

Löslichkeit von $LiCl.H_2O$ in Salzsäurelösungen.

HCl	LiCl
—	135.36
6.30	134.14
10.53	126.52
17.64	122.58

Löslichkeit von NaCl in Salzsäurelösungen.

HCl	NaCl
—	54.56
6.07	48.50
10.32	44.67
15.90	37.82
21.17	32.97
32.83	23.43

Löslichkeit von KCl in Salzsäurelösungen.

HCl	KCl
—	42.72
5.66	37.49
10.20	33.79
15.90	28.68
20.94	24.74
32.52	17.39

Trägt man in ein Koordinatensystem auf der Abszissenachse die Salzmengen und auf der Ordinatenachse die dazu gehörigen Säurequantitäten ein, so liefern die Löslichkeitserniedrigungen gerade Linien.

Löslichkeit von KCl in Bromwasserstoffsäurelösungen.

Die Bestimmungsmethode war die gleiche wie vorher. — Da hier eine — wegen der starken Dissoziation allerdings nur geringfügige — Umsetzung verlaufen mufs, so ist zu erwarten, dafs der Löslichkeitsrückgang etwas kleiner als in Salzsäure ausfällt, was auch tatsächlich der Fall ist.

H·	Salz
—	42.72
6.61	37.80
34.15	19.57

Löslichkeit von $NaC_2H_3O_2.3H_2O$ in Essigsäurelösung.

Infolge der geringen Dissoziation der Essigsäure ist vorauszusehen, dafs die Löslichkeitszurückdrängung des Natriumacetats nicht sehr erheblich sein wird. Andererseits wird die Fähigkeit des Natriumacetats zur Bildung saurer Salze eine Löslichkeitserhöhung ergeben. Die beobachtete Löslichkeitsbeeinflussung wird sich aus diesen beiden Wirkungen zusammensetzen, und das Resultat ist, wie die folgenden Zahlen zeigen, dafs nur eine ganz geringe Löslichkeitsabnahme stattfindet.

Die Bestimmung erfolgte derart, dafs Salz im Überschufs mit dem Lösungsmittel bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt wurde. In einem Teile der klaren abpipettierten Lösung wurde der Säuregehalt titrimetrisch festgestellt; ein anderer Teil wurde in einem Platintiegel mit Schwefelsäure eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht und der Tiegel nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Aus dem so erhaltenen Natriumsulfat folgt die gelöste Natriumacetatmenge.

$HC_2H_3O_2$	$NaC_2H_3O_2$
—	47.75
24.16	47.30

Bei der Auflösung von Alkalisulfaten in Schwefelsäurelösungen übertrifft der Einfluſs der Fähigkeit zur Bildung saurer Salze derart die Löslichkeitsverminderung durch das gleichionige Lösungsmittel, daſs keine Löslichkeitserniedrigung sondern eine -erhöhung herauskommt.

Die Salze wurden im Überschuſs mit Schwefelsäurelösungen geschüttelt. In einem abpipettierten Quantum der klaren Gleichgewichtslösung wurde der Säuregehalt titrimetrisch und nach dem Ansäuern mit Salzsäure der gesamte Sulfatgehalt mittels Fällung mit Bariumchlorid gewichtsanalytisch bestimmt. Durch Abzug der den Wasserstoffionen entsprechenden Quantität Bariumsulfat von der Gesamtmenge folgt der Salzgehalt.

Löslichkeit von $Na_2SO_4.10H_2O$ in Schwefelsäurelösungen.

H_2SO_4	Na_2SO_4
—	18.81
5.10	22.38
7.79	24.65

Löslichkeit von K_2SO_4 in Schwefelsäurelösungen.

H_2SO_4	K_2SO_4
—	6.17
3.97	8.92
7.57	10.82
14.35	14.86

Die Löslichkeitserhöhungen liefern gerade Linien, wenn man in ein Koordinatensystem auf der Abszissenachse die Salzmengen und auf der Ordinatenachse die entsprechenden Säurequantitäten einträgt.

Herrn cand. W. Rathmann, der mich bei der Ausführung der Analysen aufs beste unterstützte, sage ich für seine Hilfe besten Dank.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 31. Oktober 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1911.

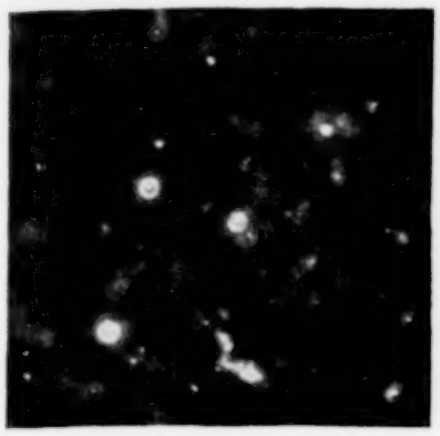


Fig. 1.

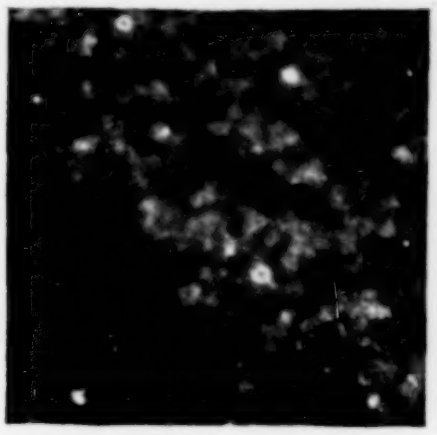


Fig. 2.

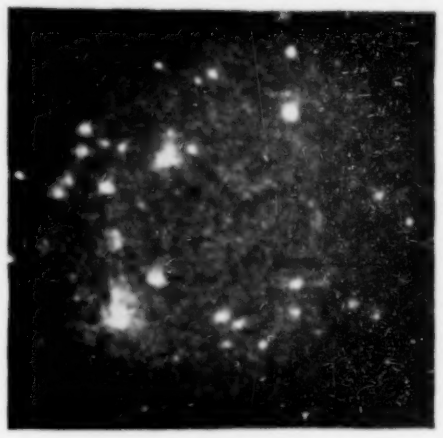


Fig. 3.

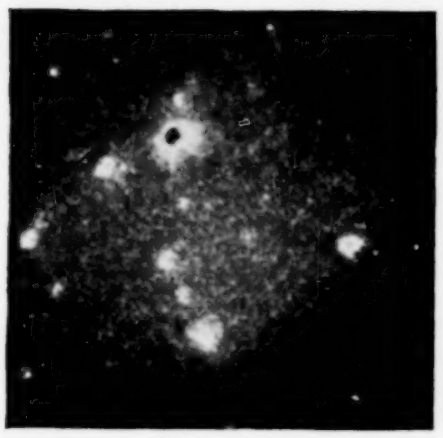


Fig. 4.

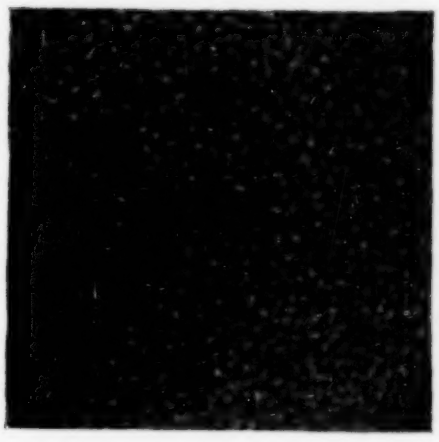


Fig. 5.

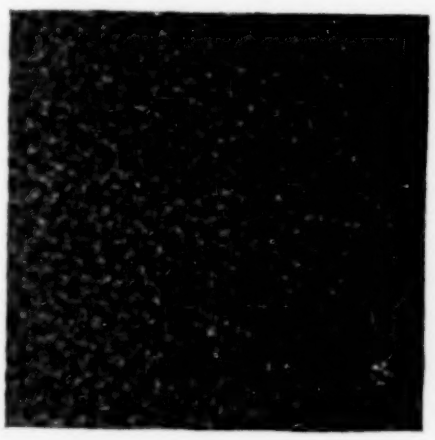


Fig. 6.

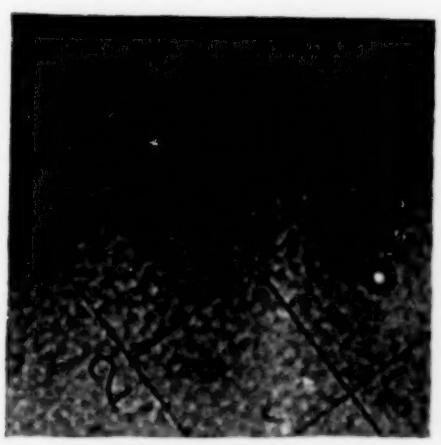


Fig. 7.

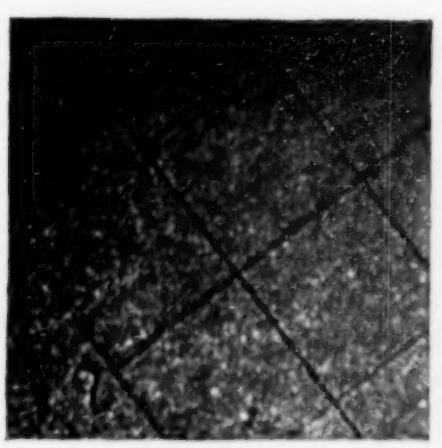


Fig. 8.

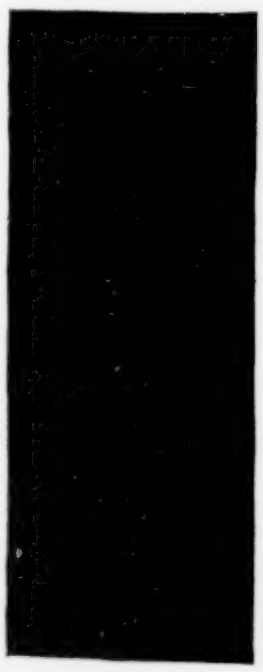


Fig. 9.



Fig. 10.



Fig. 11.

W. Bachmann.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

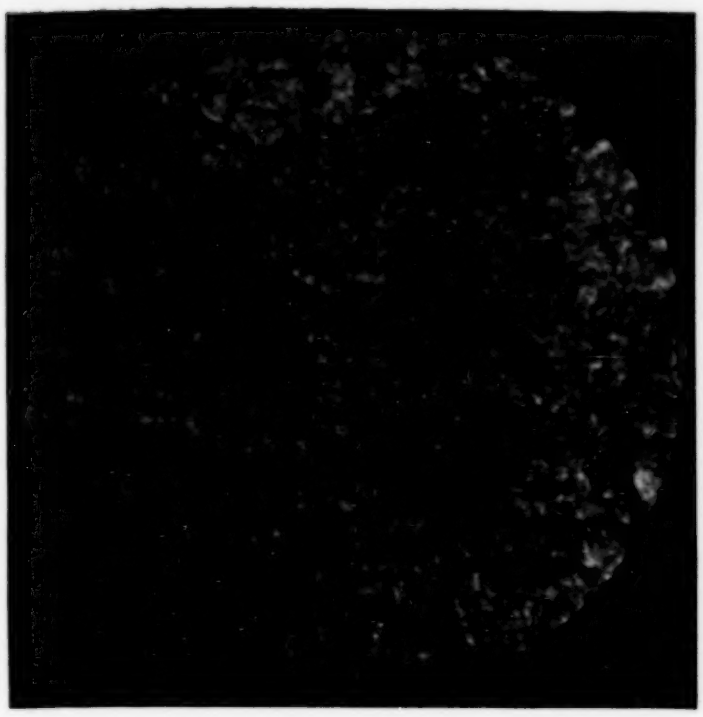


Fig. 1.
Polarisiertes Licht. Vergr. 100 mal.

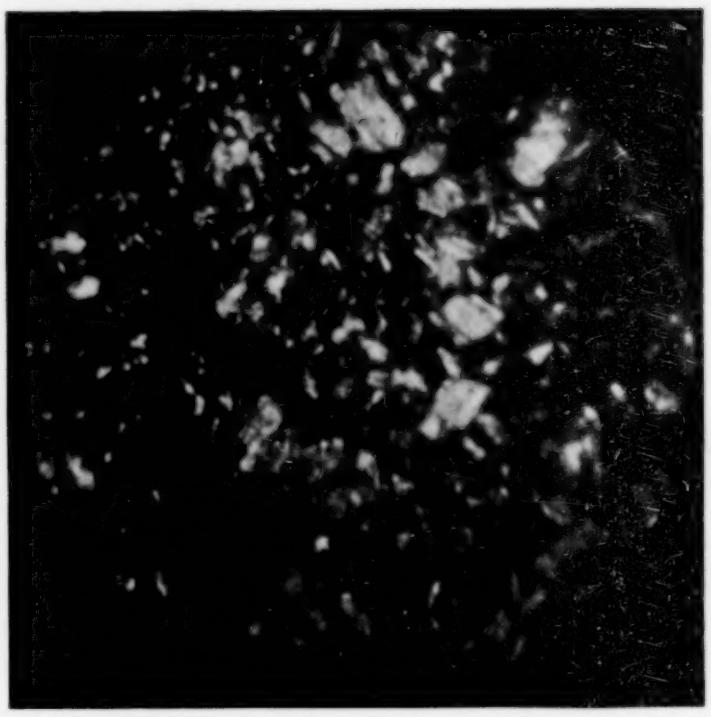


Fig. 2.
Gekr. Nikol. Vergr. 100 mal.
Kristalldurchmesser bis 0.04 mm

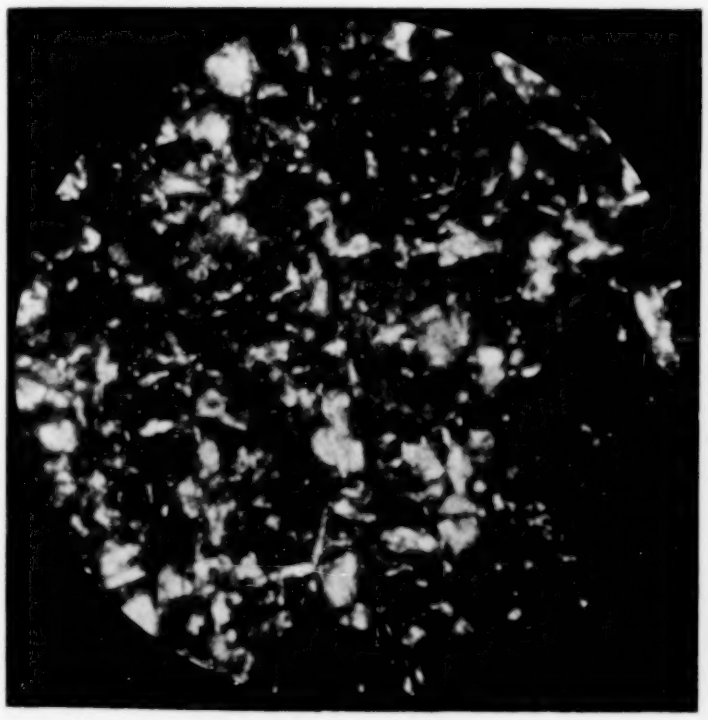


Fig. 3.
Gekr. Nikol. Vergr. 100 mal.
Gegen 2) um 45° gedreht.

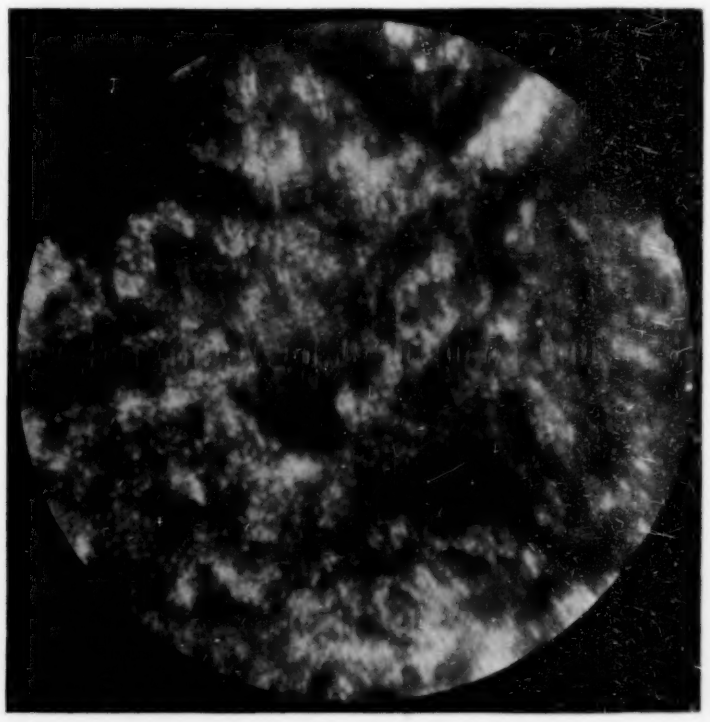


Fig. 4.
Gekr. Nikol. Vergr. 320 mal.
Kristalldurchmesser bis 0.001 mm.

Fig. 1, 2 u. 3 Dünnschliff von $8\,CaO.2\,SiO_2.Al_2O_3$.
Fig. 4 Dünnschliff nach Behandlung mit Wasser.

JÄNECKE.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Über einige künstliche Alumosilikate vom Typus $\bar{R}O.Al_2O_3.2SiO_2$.

Von

A. S. Ginsberg.[1]

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Bei der Fortsetzung meiner Studien über die Schmelzbarkeit künstlicher Silikate hatte ich die Absicht zu solchen Systemen überzugehen, die ihrer Zusammensetzung nach den in der Natur vorkommenden Gesteinen entsprechen und daher von grofser Bedeutung für die experimentelle Petrographie sind. Einer einfachsten Kombination der gesteinbildenden Mineralien begegnet man in der Gruppe Gabbros und Norite; ich wählte daher das System Enstatit und Anorthit. Beim Studium dieses Systems stiefs ich aber auf die Schwierigkeit, dafs während die äufsersten Glieder dieses Paares gut kristallisieren, die intermediären Gemische nach dem Zusammenschmelzen zu amorphem Glase erstarrten. Diese Erscheinung tritt auch bei dem Systeme Wollastonit und Anorthit auf. In der Annahme, dafs die Neigung zur Glasbildung durch die Anwesenheit von Tonerde bedingt ist, welche der Schmelze Viskosität erteilt und infolgedessen deren Kristallisationsfähigkeit herabsetzt, entschlofs ich mich zunächst die Kristallisationsbedingungen der einfachsten Alumosilikate vom Typus $\bar{R}O.Al_2O_3.2SiO_2$ näher zu untersuchen.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe des selbst registrierenden Pyrometers von Prof. N. S. Kurnakow ausgeführt. Herrn Prof. Kurnakow, der mir diesen Apparat in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, spreche ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank aus. Zur Eichung des Apparates dienten die Abkühlungskurven von Ag (Schmelzpunkt 962°) und von Ni (Schmelzpunkt 1484°). Die Empfindlichkeit des Apparates wurde so reguliert, dafs 1 mm der Skala 3.73° entsprach.

Als Material zur Herstellung der Silikate dienten die reinsten Präparate Al_2O_3, SiO_2 und die entsprechenden Karbonate von Kahlbaum.

[1] Ins Deutsche übertragen von I. Pinsker-Berlin.

Der Schmelzprozefs geschah im elektrischen Kryptoloſen in Graphittiegeln der Firma Morgan.

In dieser Weise wurden in Kristallform die Monosilikate: Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$), Nephelin ($Na_2Al_2Si_2O_8$), Kaliophilit ($K_2Al_2Si_2O_8$) und Enkryptit ($Li_2Al_2Si_2O_8$) erhalten; ferner wurde auch das System $CaAl_2Si_2O_8 + Na_2Al_2Si_2O_8$ untersucht.

Anorthit.

Anorthit erstarrt nach dem Schmelzen in Form von Kristallen, die nach den Albit- und Karlsbadergesetzen verzwillingt sind. Seinen optischen Eigenschaften nach ist er dem natürlichen Mineral vollkommen ähnlich, das Vorzeichen in den Schnitten senkrecht zur optischen Achse ist negativ, die Auslöschung in der Ebene *M* (010) zur Kante *P*/*M* 35—36° (s. Taf. IV Photogramm 1).

An manchen Stellen des Schliffes sind Mikrolithen von fluidaler Struktur in überwiegender Menge vorhanden, an anderen — ziemlich grobkörnige Kristalle mit polysynthetischer Zwillingsstreifung.

Die Erstarrungstemperatur ermittelte ich bei 1440°.

Über die Gleichgewichtstemperatur zwischen der flüssigen und festen Phase des Anorthits liegt eine Reihe widersprechender Angaben verschiedener Autoren vor — eine Erscheinung, der man häufig begegnet bei den Bestimmungen der Umwandlungspunkte für Silikate, bei denen die thermische Analyse infolge hoher Schmelztemperaturen, geringer Kristallisationsgeschwindigkeit, ferner wegen der Viskosität der flüssigen Magmen und Unterkühlungserscheinungen sehr schwierig ausführbar ist. Aus diesen Gründen ist auch, worauf bereits Doelter[1] und Dittler[2] hingewiesen haben, die Tatsache erklärlich, dafs bei vielen Silikaten, trotzdem sie sich als bestimmte chemische Verbindungen erweisen, keine deutliche Umwandlungspunkte erhalten wurden; das Schmelzen und das Erstarren erfolgt in einem bestimmten Intervall. Dieses Intervall unterscheidet sich jedoch von dem Intervall der Schmelztemperatur von Mischkristallen dadurch, dafs, wenn man eine bestimmte Verbindung von einem gegebenen Schmelzintervalle etwas oberhalb des Schmelzbeginns erhitzt, nach einer gewissen Zeit die ganze feste Phase ver-

---

[1] C. Doelter, Die Silikatschmelzen. IV. Mitteilung. Sitzg.-Ber. Kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien. Math.-naturw. Kl. 1906, **115**, Abt. 1, S. 723.

[2] E. Dittler, Beitrag zur Thermochemie der Silikate. *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 273.

schwindet; erhitzt man dagegen eine feste Lösung bis zu irgend einem Punkt, der im Schmelzintervalle liegt, so besteht bei gegebener Temperatur stets ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase.

Die ersten Bestimmungen des Schmelzpunkts des Anorthits wurden, soviel mir bekannt ist, von C. Doelter an dem natürlichen Mineral vom Vesuv ausgeführt, wobei er für einzelne Versuche erheblich voneinander abweichende Zahlen erhielt; so fand er im Jahre 1901 den Schmelzpunkt T_0 zu 1124°[1]; im Jahre 1902 gibt er ein Temperaturintervall, nämlich T_1 1132° und T_2 1150°[2] an; ferner ermittelte er im Jahre 1903 T_1 zu 1150° und T_2 zu 1225°[3] und endlich im Jahre 1906 T_1 1256° und T_2 1330°[4]. Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, gibt Doelter jedesmal höhere Schmelztemperaturen für Anorthit an, und zwar beträgt die Differenz zwischen der ersten und letzten Bestimmung fast 200°.

Die Mitarbeiter von Prof. Doelter, K. Freis und E. Dittler bestimmten den Umwandlungspunkt für den künstlichen Anorthit; der erstere fand das Schmelzintervall von 1275—1345°[5], also ein etwas höheres Intervall als das von Doelter für den natürlichen Anorthit ermittelte; der zweite fand, dafs das Schmelzintervall zwischen 1290—1370° liegt, das Erstarrungsintervall sich von 1300 bis 1180° erstreckt, wobei er die für den künstlichen Anorthit erhaltenen höheren Zahlen als für den natürlichen auf die Verunreinigung des letzteren zurückführt[6].

Eine verhältnismäfsig niedrigere Schmelztemperatur des Anorthits 1220° gibt J. Vogt an[7].

Bedeutend höhere Schmelztemperaturen für Anorthit findet man bei den amerikanischen Forschern aus dem Washingtoner geophysikalischen Laboratorium. In ihrer hervorragenden Arbeit über den Isomorphismus der Plagioklase geben Day und Allen die Schmelz-

[1] C. Doelter, Über die Bestimmung der Schmelzpunkte bei Mineralien u. Gesteinen. T. M. P. M. 1901, 20, S. 223.

[2] C. Doelter, Neue Bestimmungen von Schmelzpunkten. T. M. P. M. 1902, 21, S. 28.

[3] C. Doelter, Beziehung zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung der Mineralien. T. M. P. M. 1903, 22, S. 297.

[4] C. Doelter, Die Silikatschmelzen. IV. Mitteilg.

[5] R. Freis, Über die Ausscheidungsfolge von Silikaten usw. *N. Jb. f. Miner.* **23** (1907), 70.

[6] E. Dittler, Beitrag zur Thermochemie der Silikate. *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 297.

[7] J. H. L. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen II, S. 8.

temperatur des künstlichen Anorthits zu 1532° an[1]. Ferner ermittelte A. Brun mit Hilfe der Segerkegel die Schmelztemperatur des Anorthits zu 1500°[2], ein Wert, der dem von Allen und Day sehr nahe kommt.

Diese so erheblichen Differenzen in den Werten der Schmelztemperatur wollen Doelter und seine Mitarbeiter dadurch erklären, dafs für die Ermittelung der Umwandlungspunkte von sehr zähen Systemen die Ergebnisse der thermischen Analyse infolge Überhitzungs- und Unterkühlungserscheinungen nicht ganz zuverlässig sind; sie bedienen sich daher vorwiegend der optischen Methode. Ich gebe zu, dafs für solche Systeme, die einen geringen Wärmeeffekt bei den Umwandlungspunkten aufweisen, die thermische Analyse bisweilen ungenaue Resultate geben kann, doch bin ich der Ansicht, dafs diese Methode viel sicherer als die subjektive optische Methode ist, namentlich bei Anwendung des selbstregistrierenden Apparates von N. S. Kurnakow, wo sämtliche Umwandlungspunkte objektiv auf der Kurve des thermischen Prozesses aufgenommen werden. Wenn man die abweichenden Beobachtungen der Amerikaner und der Schule von Doelter allein auf die Viskosität der Plagioklase zurückführen wollte, wie wäre dann zu erklären, dafs selbst bei denjenigen Silikaten, die nach Doelters[3] Klassifikation zu den Körpern gehören, die geringe Viskosität und grofse Kristallisationsgeschwindigkeit besitzen, auch erhebliche Differenzen in den Bestimmungen von Doelter und den der anderen Forscher vorkommen? So gibt Doelter die Schmelztemperatur des gut und leicht kristallisierenden Wollastonits zu 1250°[4] an, während Allen und White sie bei 1512°[5] finden; denselben Wert fand auch G. Stein[6]; ferner gibt R. Wallace[7] dieselbe zu 1502° und W. W.

[1] A. Day and E. Allen, Isomorphism and Thermal Properties of Feldpars. *Am. Journ. Sc.* **19** (1905), 107.

[2] A. Brun, Etude sur le point de fusions des minéraux. Arch. de Sc. phys. et nat. de Genéve, Ser. IV, t. 13, 1902.

[3] C. Doelter, Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen. Sitzgsb. Akad. Wiss. Kl. CXV, Abt. 1, S. 617.

[4] C. Doelter, Beziehung zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung der Mineralien. T. M. P. M. **22** (1903), 297.

[5] G. Stein, Über die Darstellung einiger Silikate. *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 163.

[6] R. Wallace, Über die binären Systeme des Natriummetasilikats usw. *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 3.

[7] R. Allen and W. White, On Wollastonite and Pseudowollastonite. *Am. Journ. Sc.* **21** (1906), 100.

Karandeeff[1] zu 1501 an; schliefslich fanden ich[2] und P. J. Lebedew[3] diese Temperatur bei 1512°.

Die von mir für Anorthit erhaltene Temperatur 1440° bedeutet den Erstarrungspunkt einer langsam abgekühlten Schmelze. Trotz der möglichen Unterkühlung liegt er doch bedeutend höher als sogar der höchste Punkt für die Schmelztemperatur des Anorthits bei 1370°, der von Dittler angegeben ist.

Der von mir erhaltene im Vergleich zu den Angaben von Allen und Day niedrigere Wert für den Umwandlungspunkt ist dadurch bedingt, dafs sie die Schmelztemperatur, nicht aber die Erstarrungstemperatur — wie im gegebenen Falle — bestimmt haben; diese zwei Punkte können infolge Überhitzung und Unterkühlung sehr weit voneinander entfernt liegen, wie aus den Versuchen von Dittler[4] zu ersehen ist. So fand er das Schmelzintervall 1290—1370° und das Erstarrungsintervall 1300—1180°. H. Reiter[5] weist ebenfalls auf die erhebliche Differenz zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt hin.

Nephelin.

Nephelin wurde zum erstenmal von F. Fouqué und Michel Levy auf synthetischem Wege dargestellt. Die erhaltenen Kristalle erinnerten nach ihren optischen Eigenschaften vollkommen an das natürliche Mineral. Von Interesse ist die Angabe dieser Forscher über die Bildung von hexagonalen, zwillingsartigen, aus verschieden geordneten dreieckigen Sektoren zusammengesetzten Rosetten[6].

Ebenso wurde von P. Hautefeuille[7], A. Gorgeu[8], sowie

---

[1] W. Karandeeff, Über die binären Systeme des Calciummetasilikats mit CaF_2 und $CaCl_2$. *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 191.

[2] A. S. Ginsberg, Einige Schmelzversuche an Calcium-Magnesiumsulfate und Silikate. *Ann. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **6** (1906), 500.

[3] P. J. Lebedew, Schmelzversuche an einigen Bisilikaten. *Ann. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **13** (1910); *Z. anorg. Chem.* **70** (1911).

[4] Dittler, Über die Darstellung kalihaltiger basischer Plagioklase. T. M. P. M. 1910, S. 303.

[5] H. Reiter, Experimentelle Studien an Silikatschmelzen. *N. Jb. f. Min.* Beil. **22** (1906), 190.

[6] F. Fouqué et Michel Levy, Production artificielle de la Néphéline et de l'amphigéne par voie de fusion ignée et recuit a une temperature voisine de la fusion. *Compt. rend.* **87** (1878), 961.

[7] P. Tschirwinsky, Die künstliche Darstellung von Mineralien im 19. Jahrhundert, S. 295.

[8] A. Gorgeu, Action du Kaolin sur plusieurs composée alcalins. *Ann. Chim. Phys.* **1887**, 166.

Charles und Georges Friedel[1] ein künstlicher Nephelin, der seinen Eigenschaften nach sehr ähnlich dem natürlichen ist, dargestellt. Im Jahre 1884 führte Doelter eine Reihe Versuche zur Darstellung künstlicher Mineralien der Nephelingruppe aus, wobei er angibt, dafs ein Gemisch von der Zusammensetzung $Na_2Si_2Al_2O_8$ mitunter Kristalle und Körner, mitunter Kristallaggregate entsprechend dem natürlichen Eläolith bildet. Bei Zugabe von SiO_2 bis zur Formel $Na_8Al_8Si_9O_{34}$, die häufig dem Nephelin zugeschrieben wird, resultiert eine Schmelze, die neben Nephelin noch etwas freie Kieselsäure enthält, die zuerst ungeschmolzen bleibt, bei wiederholten und anhaltendem Erhitzen aber sich allmählich löst[2].

Die ersten Angaben über den Schmelzpunkt des Nephelins — 1059° und 1070° — findet man bei J. Jolly und R. Cusack[3].

Später sind von Doelter im Jahre 1901—1903 die Zahlen T_1 — 1095°, 1190° und 1195, T_2 — 1115, 1210 und 1225°[4] angegeben.

G. Stein[5] erhielt künstlichen Nephelin als körnige Masse mit starker Lichtbrechung, was für Nephelin etwas Sonderbares zu sein scheint, da er Polarisationsfarben noch unterhalb des Quarzes besitzt: $\omega - \varepsilon = 0.005$. Sein spezifisches Gewicht wurde zu 2.50 ermittelt. Die Schmelztemperatur und die optischen Eigenschaften sind nicht angegeben.

Ferner haben die Mitarbeiter Doelters H. Reiter[6], R. Freis[7] und M. Hauke[8] bei ihren Versuchen über die Schmelzbarkeit der Silikatgemische Gebilde erhalten, die betreffs ihrer optischen Eigenschaften dem natürlichen Nephelin vollkommen entsprechen. Zu dessen Darstellung ging der erste von natürlichen Mineralien, der zweite von künstlichen aus. R. Freis gibt jedoch an, dafs in den meisten Fällen der Nephelin als Glas erstarrte.

Schliefslich wurde von R. Wallace[9] ein künstlicher Nephelin von der Zusammensetzung $Na_2Al_2Si_2O_8$ erhalten. Nach seiner An-

[1] Tschinwirsky, l. c. S. 280.

[2] C. Doelter, Zur Synthese des Nephelins. *Z. Kr.* **9** (1884), 331.

[3] J. H. L. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen II, S. 4.

[4] C. Doelter, T. M. P. M. **20—22**.

[5] G. Stein, l. c. S. 170.

[6] H. Reiter, l. c. S. 207.

[7] R. Freis, l. c. S. 71.

[8] M. Hauke, Über Eutektstruktur bei Silikatschmelzen. *N. Jb. f. Min.* **1** (1910), 109.

[9] R. Wallace, l. c. S. 40.

gabe soll auf der Abkühlungskurve bei 1260° ein geringer Wärmeeffekt wahrnehmbar sein. Das spezifische Gewicht wurde zu 2.59 bestimmt, die Brechungsexponenten und die Doppelbrechung sind schwach; der Schliff bestand aus unregelmäfsigen Körnern und feinen Prismen, stellenweise waren Sphärulite zu sehen; bei gekreuzten Nikols kamen häufig Systeme von Geraden, die sich unter einem Winkel von 70—90° schneiden, zum Vorschein und erinnerten an mikrolinartige Struktur. Leider sind die optische Symmetrie und der Charakter der Doppelbrechung des beschriebenen Minerals nicht angegeben. R. Wallace hat noch ein Produkt von der Zusammensetzung $Na_8Al_8Si_9O_{34}$ erhalten, das schwerer kristallisiert als der erwähnte $NaAlSiO_4$, sonst aber mit demselben vollkommen indentisch ist.

Bei meinen Versuchen ging ich von der theoretischen Formel des Nephelins $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ aus. Ein entsprechendes Gemisch von Natriumkarbonat, Tonerde und Kieselsäure wurde im Ofen auf 1300—1400° erhitzt, die ganze Masse schmolz zusammen, wurde flüssig, aber sehr zähe. Beim Abkühlen erstarrte sie zu Glas; weder sehr langsames Abkühlen, noch Impfen bewirkten eine Kristallisation. Erhitzt man dagegen dieses Gemisch auf 1500—1600°, so entsteht selbst, wenn man keine Vorsichtsmafsregeln anwendet, ein gut kristallisiertes Produkt. Das oben erhaltene Glas wurde anhaltend bei konstanter Temperatur im Heraeusofen erhitzt. Beim Erhitzen auf 1000° liefsen sich nach einem Tag in der amorphen Masse kleine Partien beobachten, die auf polarisiertes Licht einwirken. Beim einwöchentlichem Erhitzen auf 900° wurde fast die ganze Masse entglast; es entstanden kleine quadratische und rechteckige Kristalle, einachsige mit gerader Auslöschung und schwacher Doppel- und einfacher Brechung. Diese Kristalle entsprechen ihren Eigenschaften nach vollkommen dem Nephelin, mit dem Unterschiede, dafs das Zeichen der Hauptzone positiv ist, während es beim natürlichen Mineral negativ ist. Was den Charakter des direkt aus der Schmelze auskristallisierten Nephelins betrifft, so entspricht er vollkommen dem von R. Wallace beschriebenen. Das spezifische Gewicht, ermittelt mit Hilfe der Westphalschen Wage, beträgt 2.541. Bei gekreuzten Nikols tritt deutlich die Zwillingsstruktur hervor, die sehr an die Mikrolinstruktur erinnern (siehe Photogramm 4); die Doppel- und einfache Brechung sind schwach. In konvergentem Lichte erweist sich dieses Mineral als zweiachsig mit einem kleinen Winkel der optischen Achsen; auf den

Schnitten senkrecht zu der spitzen Bisektrix ist das Vorzeichen negativ.

Wir sehen somit, dafs der Nephelin $Na_2Al_2Si_2O_8$ als dimorph erscheint und zwar ist bei höherer Temperatur die Modifikation mit geringerem Symmetriegrad stabiler, bei niedriger — umgekehrt. Die Erstarrungstemperatur des Nephelins wurde zu 1223° ermittelt; der Wärmeeffekt dieses Prozesses ist unbeträchtlich. Der Umwandlungspunkt der einen Modifikation in die andere läfst sich auf der Abkühlungskurve des reinen Nephelins nicht ermitteln. Weiter unten werden wir sehen, dafs dieser Punkt wahrscheinlich bei 1150° liegt.

Angaben in bezug auf Erhaltung des zweiachsigen Nephelins, des Natronanorthits, begegnete man schon früher.

Schon J. Lemberg[1] wies auf die Möglichkeit der Existenz eines triklinen Nephelins hin, obgleich es ihm nicht gelang denselben zu erhalten.[2] Ferner hat sein Schüler S. Tugutt, indem er ein künstliches Nephelinhydrat bei Weifsglut erhitzte und darauf rasch abkühlen liefs, keinen hexagonalen Nephelin, sondern ein metameres, wahrscheinlich den triklinen Natronanorthit mit polysynthetischen zwillingsartigen Gebilden erhalten; auf der beigefügten Zeichnung ist ein mikroklinartiges Gitter zu sehen.

Auch unter den Gebirgsgesteinen kommt trikliner Nephelin vor, so z. B. der von E. Esch beschriebene Nephelin aus dem Nephelinit vom Vulkan Etinde in Kamerun. Dieser Nephelin ist polysynthetisch verzwillingt und erinnert nach seinem Äufseren an die gewöhnlichen Nephelinkristalle; er ist zweiachsig, negativ; seine optischen Achsen bilden einen kleinen Winkel.[3]

Noch bevor meine Arbeit abgeschlossen war, erschien eine Abhandlung von H. Washington und F. Wright über einen Feldspat von Linosa[4], in der sie ein Mineral mit einigen sonderbaren Eigenschaften beschreiben. Nach seinen physikalischen Merkmalen ist es dem Labrador und dem Andesin ähnlich, seine chemische Zusammensetzung hingegen entspricht diesen nicht, da seine Formel, wie die Analyse ergab, $Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30}$ ist. Eine nähere Unter-

---

[1] J. Lemberg, Zur Kenntnis der Bildung und Umwandlung von Silikaten. *Zeitschr. d. deutsch. Geol. Ges.* **60** (1888), 641.

[2] S. Tugutt, Zur Chemie einiger Alumosilikate. *N. Jb. f. Min.* Beil. 9 (1894), 583.

[3] H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie 1905, I, 2, S. 109.

[4] *Am. Journ. Sc.* **29** (1910), 52.

suchung ergab, dafs von einem mechanischen Gemische zweier Mineralien keine Rede sein kann.

Zur Erklärung dieser Erscheinung machen die Autoren die Annahme, dafs dieses Mineral ein isomorphes Gemisch von Plagioklas mit einer noch nicht dargestellten triklinen Modifikation des Nephelins sei. Diesem Mineral schreiben sie die Formel $Ab_8Can_{10}Nan$ zu, wobei Can Calciumanorthit und Nan Natriumanorthit bezeichnen soll; sie haben diese neue Gruppe von Mineralien der isomorphen Reihe des Plagioklas mit Nephelin nach dem alten griechischen Namen der Insel — jetzt Linosa — Anemusit genannt. Zur Bestätigung ihrer Auffassung versuchten sie triklinen Nephelin auf synthetischem Wege darzustellen; wobei sie zu denselben Resultaten gelangten wie ich und TUGUTT. Für die trikline Modifikation des Nephelins haben sie anstatt des rationellen Namen Natriumorthit die Benennung Carnegit zur Ehre des Begründers des geophysikalischen Laboratoriums Carnegie vorgeschlagen.

Das binäre System $Na_2Al_2Si_2O_8 + CaAl_2Si_2O_8$.

Die Fähigkeit des Nephelins eine trikline Modifikation zu bilden, die vollkommene Analogie seiner chemischen Formel mit der des Anorthits, sowie die allgemein bekannte Leichtigkeit der isomorphen Ersetzbarkeit von Ca und Na (Plagioklase und die Versuche von LEMBERG) liefsen vermuten, dafs diese beiden Mineralien Mischkristalle zu bilden vermögen. Als eine indirekte Stütze für diese Annahme kann die Tatsache angesehen werden, dafs fast in sämtlichen analysierten natürlichen Anorthiten eine gewisse Menge Na_2O (bis zu 6.78 %)[1] vorkommt.

Dieser Annahme widersprechen jedoch die von J. MOROSEWICZ[2] in seiner vorzüglichen Arbeit: „Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma“ angeführten Ergebnisse des Schmelzversuchs am Anorthit-Nephelinmagma. Nach 10wöchigem Erhitzen wurde eine kristallinische Masse erhalten, die aus 5 % Korund, 60 % Anorthit, 3 % Magnetit und 32 % Nephelin bestand. Die mikroskopische Untersuchung ergibt unzweifelhaft die selbständige Existenz gut ausgebildeter Kristalle von Plagioklas und hexagonalem Nephelin.

Angesichts der obigen Betrachtungen schien es mir von Interesse,

---

[1] C. HINTZE, Handbuch der Mineralogie. Bd. II, S. 1549—1551.

[2] J. MOROSEWICZ, Exper. Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma. T. M. P. M. 18 (1898), 47.

das betreffende System mit Hilfe der thermischen und optischen Methoden für verschiedene Mengenverhältnisse der Komponenten näher zu untersuchen.

Die Resultate der Beobachteten der Schmelztemperaturen des Systems Anorthit—Nephelin sind in Tabelle 1 wiedergegeben, nach denen das Diagramm 1 konstruiert worden ist.

Tabelle 1.

Schmelzpunkte des Systems $CaAl_2Si_2O_8 + Na_2Al_2Si_2O_8$.

Zusammensetzung der Gewichts-% $CaAlSi_2O_8$	$Na_2Al_2Si_2O_8$	Kristallisationstemperatur
100	0	1440
80	20	1279.6
40	60	1148.5
30	70	1130
10	90	1166
0	100	1223

Leider ist die Anzahl der beobachteten Punkte sehr gering, weil einerseits der Wärmeeffekt in einigen Fällen so unerheblich war, dafs er sich auf der Abkühlungskurve nicht erkennen liefs, andererseits erstarrten manche Schmelzen, namentlich die von der Seite des Anorthits aus, als Glas. Es ist interessant, dafs ein analoger Fall einer besseren Kristallisation der Schmelzen, die näher an der Komponente mit geringerem Kristallisationsvermögen und gröfserer Viskosität liegen, auch von P. J. Lebedew[1] bei dem Systeme Anorthit—Wollastonit beobachtet wurde. Dies läfst sich dadurch erklären, dafs das System Anorthit—Wollastonit ein Eutektikum bildet, das bedeutend unter der Schmelztemperatur der reinen Komponenten liegt, daher erstarrt bei den Schmelzen, die nahe an dem besser kristallisierenden Wollastonit liegen, der Anorthit im Eutektikum bei sehr grofser Viskosität und bildet Glas, während auf dem Anorthitzweige die sich bei höherer Temperatur ausscheidenden Kristalle als Impfmittel für die übrige Masse dienen, welche dann im eutektischen Punkte nicht mehr amorph erstarrten. Das zu behandelnde System Anorthit—Nephelin bildet aber, wie wir weiter unten sehen werden, eine ununterbrochene Reihe fester Lö-

[1] P. J. Lebedew, Experimentelle Untersuchung einiger binärer Silikatsysteme. *Ann. d. St. Petersb. Polytechn. Ges.* **15**.

sungen und daher ist für diesen Fall die obige Erklärung nicht zutreffend. Höchstwahrscheinlich ist hier die Ursache darin zu suchen, dafs bei den niedrigeren Temperaturen, die näher an dem schlecht kristallisierenden Nephelin liegen, sich Schmelzen des hexagonalen Systems bilden, und zwar besitzt diese Modifikation eine gröfsere Kristallisationsfähigkeit als die trikline.

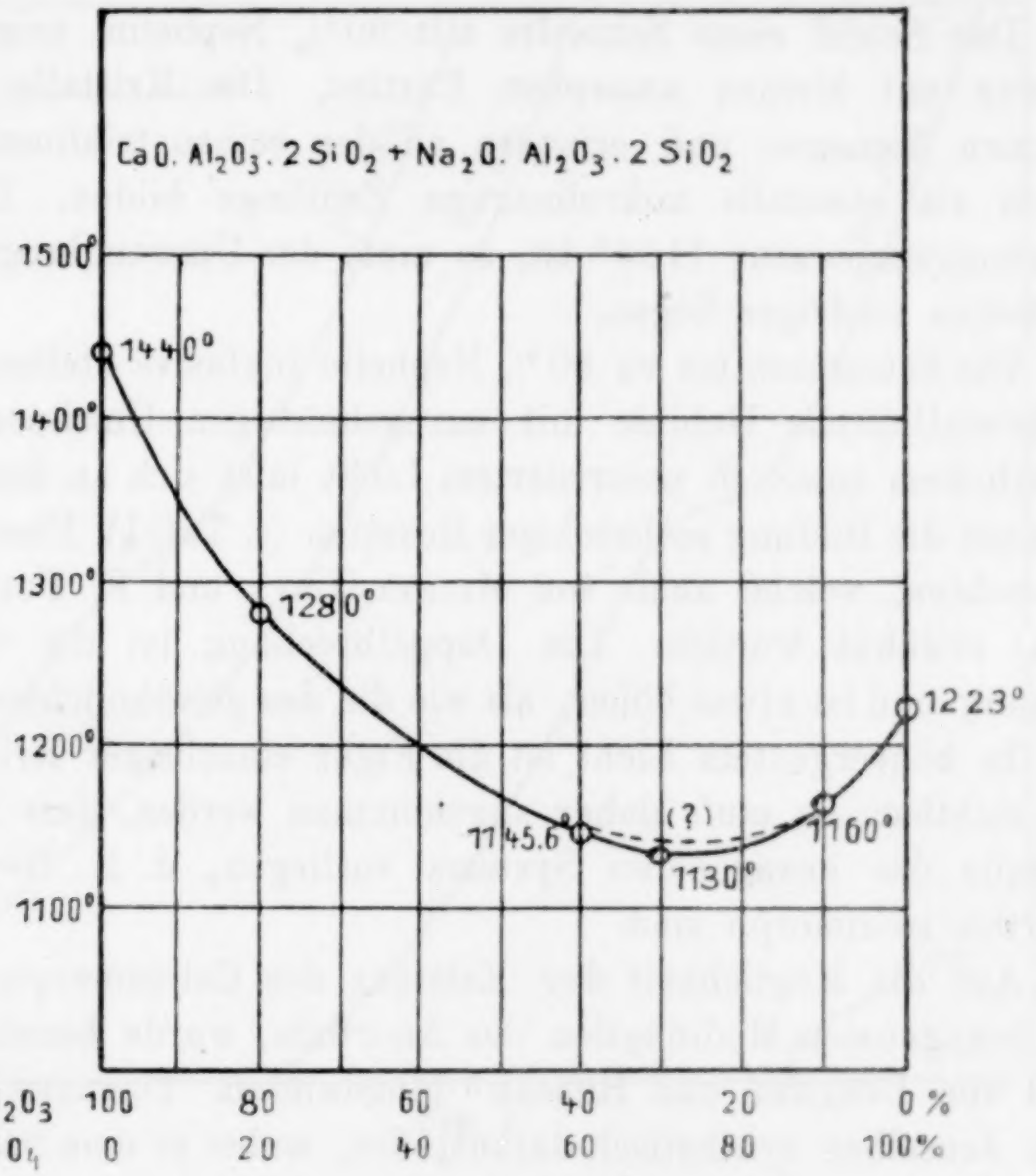


Fig. 1.

Was das Schmelzdiagramm anbetrifft, so sind die äufseren Glieder — Anorthit und Nephelin — bereits oben erörtert. Ich will nur bemerken, dafs beim Erhitzen des Nephelinglases auf 1000° die hexagonale Modifikation erhalten wurde.

Bei der Betrachtung der intermediären Gemische sehen wir, dafs durch Zugabe von Calciumalumosilikat zu Nephelin, die Schmelztemperatur sinkt, ihr Minimum 1130° bei einem Gemische mit 70 Gewichtsprozent Nephelin erreicht und von hier ab bis zum reinen Anorthit rasch zunimmt. Die Abkühlungskurven haben bei einzelnen Schmelzen je einen Haltepunkt, der als schwacher Knick

auftritt infolge des geringen Wärmeeffektes. Auf Grund dieser Kurven kann gefolgert werden, dafs es sich hier um die Bildung einer festen Lösung handelt, die ein Minimum besitzt und dem Typus III der Roozeboomschen Klassifikation entspricht.

Die übrigen Schmelzen, die als Glas erstarrten, wurden im elektrischen Heraeusofen umkristallisiert und ebenso wie die vorigen mikroskopisch untersucht.

Der Schliff einer Schmelze mit 90% Nephelin zeigt Kristallbildung mit kleinen amorphen Partien. Die Kristalle sind vollkommen homogen und erinnern an den reinen triklinen Nephelin, indem sie ebenfalls mikrolinartige Zwillinge bilden. Da die Erstarrungstemperatur 1166° ist, so mufs der Umwandlungspunkt des Nephelins niedriger liegen.

Die Schmelzen bis zu 60% Nephelin inklusive stellen homogene vollkristallinische Gebilde mit unregelmäfsigen Umrissen dar. In natürlichem sowie in polarisiertem Licht läfst sich an den einzelnen Körnern die Bildung sechseckiger Rosetten (s. Taf. IV Photogramm 3) beobachten, welche auch von Michel Levy und F. Fouqué (siehe oben) erwähnt wurden. Die Doppelbrechung ist die der Quarzordnung und ist etwas höher, als wie die des gewöhnlichen Nephelins.

In konvergentem Licht ist die Figur einachsiger Kristalle deutlich sichtbar; es mufs daher angenommen werden, dafs hier Mischkristalle des hexagonalen Systems vorliegen, d. h. Nephelin und Anorthit isodimorph sind.

Auf die Möglichkeit der Existenz des Calciumnephelins, d. h. der hexagonalen Modifikation des Anorthits, wurde bereits im Jahre 1884 von Doelter und Hussak[1] hingewiesen. Doelter[2] gelang es auch denselben synthetisch darzustellen, wobei er eine Schmelze von der Zusammensetzung $CaAl_2.Si_2O_8.Na_2Al_2Si_2O_8$ erhielt, die in Form hexagonaler an Nephelin erinnernder Kristalle erstarrte.

Als indirekte Bestätigung hierfür kann auch die Angabe von S. Weyberg[3] über die Darstellung hexagonaler Alumosilikate vom Typus $4BaO.4Al_2O_3.7SiO_2$ und $4SrO.4Al_2O_3.7SiO_2$ dienen. Auch die allgemein bekannte Tatsache, dafs in den meisten Analysen der natürlichen Nepheline CaO gefunden wird,[4] steht hiermit im Zusammenhang.

---

[1] Synthetische Studien. *Jahrb. f. Miner.* **1** (1884), 167.

[2] C. Doelter, Zur Synthese des Nephelins. *Z. f. Kr.* **9** (1884), 328.

[3] S. Weyberg, Über Barium- und Strontiumnephelin.

[4] C. Hintze, Handbuch der Mineralogie. Bd. II, S. 868.

Bei der Betrachtung der Abkühlungskurven dieser Gemische sieht man, dafs während die meisten Kurven einen sehr schwach ausgeprägten Haltepunkt besitzen, die Kurve, die einem Gehalt von 60% Nephelin entspricht, einen sehr scharfen Haltepunkt aufweist (siehe Fig. 2), was auf einen beträchtlichen Wärmeeffekt hindeutet. Diese grofse Wärmeentwickelung ist wohl daher entstanden, dafs in

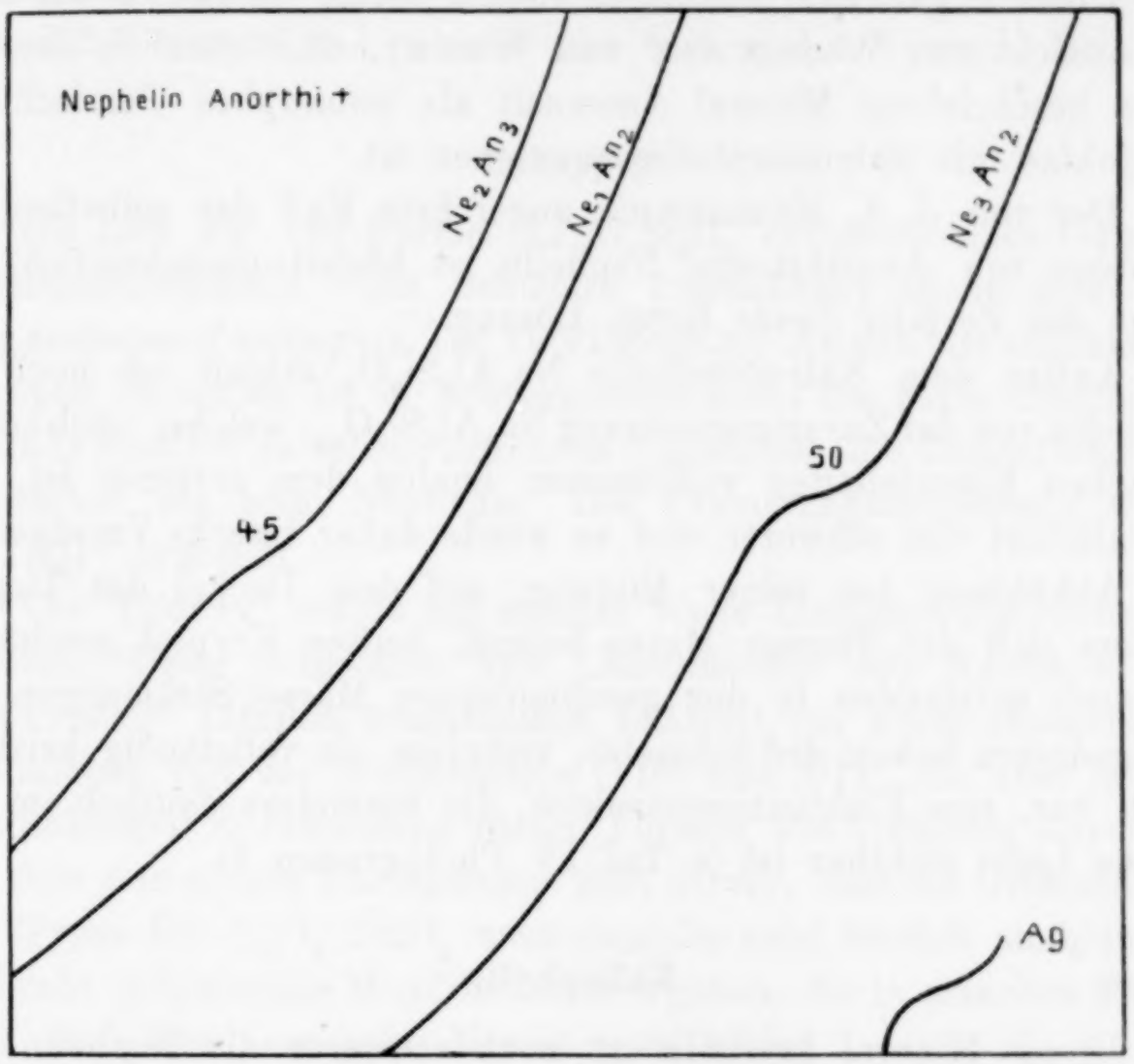


Fig. 2.

diesem Punkte der Übergang aus der flüssigen Phase in die feste, und die Umwandlung der triklinen Form in die hexagonale zusammenfallen. Der Umwandlungspunkt liegt somit bei 1150°.

Was das Gemisch mit 50% Nephelin betrifft, so erstarrt es bei raschem Abkühlen als Glas (s. Taf. IV Photogramm 2), bei langsamer Abkühlung dagegen traten an manchen Stellen prismatische, mitunter zwillingsartige Kristalle mit schiefer Auslöschung auf. Beim Umkristallisieren eines diesem Gemische entsprechenden Glases wird ein Bild erhalten, das an die oben beschriebenen hexagonalen Gebilde vollkommen erinnert.

Gemische mit weniger als 50% Nephelin, die, wie erwähnt, fast ausnahmslos zu Glas erstarren, zeigen beim Umkristallisieren ein

Bild vollkristallinischer, bisweilen radialstrahlig geordneter Gebilde (s. Taf. IV Photogramm 2) in Form von Prismen und Mikrolithen, die nach dem Albitgesetz verzwillingt sind und schiefe Auslöschung aufweisen; das gesamte Bild erinnert sehr an reinen Anorthit. Es handelte sich also hier um Mischkristalle des triklinen Anorthits mit Nephelin, welche sich somit als isodimorph erweisen.

Diese Ergebnisse bestätigen sowohl meine Annahme wie auch die Ansicht von WASHINGTON und WRIGHT, dafs nämlich das von ihnen beschriebene Mineral Anemusit als isomorphes Gemisch von Plagioklas mit Natronnephelin anzusehen ist.

Der von J. A. MOROZEWICZ angeführte Fall der selbständigen Existenz von Anorthit und Nephelin ist höchstwahrscheinlich eine Folge des Zerfalls dieser festen Lösung.

Aufser dem Natronnephelin $Na_2Al_2Si_2O_8$ erhielt ich noch ein Nephelin von der Zusammensetzung $Na_3Al_8Si_9O_{34}$, welcher nach seinen optischen Eigenschaften vollkommen analog dem ersteren ist. Er kristallisiert viel schwerer und es wurde daher zwecks Verzögerung der Abkühlung bei seiner Bildung, auf dem Deckel des Tiegels, in dem sich die flüssige Masse befand, heifses Kryptol geschüttet. Dadurch entstanden in der geschmolzenen Masse Strömungen und infolgedessen bekam die Schmelze, trotzdem sie vollständig kristallinisch war, eine Fluktuationsstruktur, die besonders deutlich im einfachen Licht sichtbar ist (s. Taf. IV Photogramm 5).

Kaliophylit.

Dieses Mineral kristallisiert noch schwerer als Nephelin und daher mufste man zwecks seiner Gewinnung wie oben verfahren, wobei auch hier die Fluktuationsstruktur erhalten wurde. Sein Schmelzpunkt konnte nicht registriert werden. Die mikroskopische Untersuchung ergab ein Bild, welches sehr an Natronanorthit erinnert, und zwar dieselbe Zwillingsstreifung zeigt, so dafs auch in diesem Falle aufser der hexagonalen Modifikation — Fazelit $KAlSiO_4$ — noch eine zweiachsige Modifikation vorliegt.

Die Frage nach der Kristallform dieses Kaliumnephelins ist sehr kompliziert. Der erste, der dieses Mineral synthetisch erhalten hat, und zwar als Oktaeder des regulären Systems, war GORGEU.[1]

Ferner wurde dieses Mineral von LEMBERG[2] und seinem

[1] GORGEU, l. c. S. 145—169.

[2] *Z. d. G. G.* **39** (1887), 559.

Schüler Tugutt auf nassem Wege erhalten. Der Kaliumnephelin von Lemberg wurde kristallographisch von A. E. Lagorio untersucht, welcher zum Schlufs gelangte, dafs derselbe Kristalle pseudohexagonaler Symmetrie, ähnlich den Zwillingen des Aragonits bildet und in Wirklichkeit dem rhombischen Systeme angehört.[1]

Endlich hat Z. Weyberg[2] eine Reihe Versuche über die Schmelzbarkeit dieses Alumosilikats ausgeführt; er fand tetragonale (?) (1. und 2. Versuch) und prismatische (?) (3. und 4. Versuch) Kristalle.

Eukryptit.

Ich liefs ein der Formel $Li_2Al_2Si_2O_8$ entsprechendes Gemisch zusammenschmelzen. Die Schmelze kristallisiert leicht unter Bildung einfacher Zwillinge (s. Taf. IV Photogr. 6). An den fast vollkommen isotropen Schnitten ist in konvergentem Licht die Figur einachsiger Kristalle deutlich zu sehen; negatives Vorzeichen, die Doppelbrechung ist stärker als beim Nephelin. Die Erstarrungstemperatur wurde bei 1307° ermittelt.

Von Tugutt[3] wurde auf nassem Wege Lithium-Nephelinhydrat erhalten. Beim Schmelzen von Lithiumsulfat mit Kaolin erhielt Z. Weyberg[4] Lithium-Alumosilikat $LiAlSiO_4$ in Form rhombischer Kriställchen von der Kombination (110) und (011), die aber infolge gleichmäfsiger Entwickelung dieser Formen wie Oktaeder aussehen.

Aus den obigen Darlegungen geht hervor, dafs die Orthosilikate vom Typus $\overline{R}O.Al_2O_3.2SiO_2$ untereinander sehr ähnlich sind, indem sie leicht polymorphe Modifikationen ergeben, die in manchen Fällen fähig, sind eine isomorphe Mischung zu bilden.

Erläuterung der Tafel.

Fig. 1. Anorthitkristall, polysynthetisch verzwillingt nach dem Albitgesetz, S. 278. 90 fache Vergröfserung. Polarisiertes Licht.

Fig. 2. Eine Schmelze von der Zusammensetzung An_3Ne_2 umkristallisiert aus Glas; das ganze Gesichtsfeld besteht aus radialstrahligen vollkommen homogenen Gebilden, S. 289. 35 fache Vergröfserung. Polarisiertes Licht.

---

[1] A. E. Lagorio, Über künstliche Silikate der Sodalitgruppe und Kaliumnephelin. Berichte der Warschauer naturwissensch. Gesellschaft phys. chem. Abtlg. 1895—96, S. 2.

[2] Z. Weyberg, Über das Alumosilikat $K_2Al_2Si_2O_8$. *Cbl. f. Mineralogie* **13** (1908), 395—402.

[3] S. Thugutt, Mineralchemische Studien. *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 116.

[4] Z. Weyberg, Über die Einwirkung von Lithiumchlorid und Lithiumsulfat auf Kaolin bei hoher Temperatur, S. 3.

Fig. 3. Eine Schmelze von der Zusammensetzung An_2Ne_3. Der Schliff besteht aus homogenen einachsigen Kristallkörnern, S. 288. 40 fache Vergröfserung. Polarisiertes Licht.

Fig. 4. Ein Kristall des triklinen Nephelins mit mikroklinartiger Zwillingsstreifung, S. 283. 100 fache Vergröfserung. Polarisiertes Licht.

Fig. 5. Ein Nephelin von der Zusammensetzung $Na_8Al_8Si_9O_{34}$ und mit Fluktuationsstruktur, S. 290. 70 fache Vergröfserung. Einfaches Licht.

Fig. 6. Eukrypthit $LiAlSiO_4$; einfache und verzwillingte Kristallbildungen; einachsig, S. 291. 75 fache Vergröfserung. Polarisiertes Licht.

St. Petersburg, Mineralog. Laboratorium des Polytechn. Institt., Juni 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1911.

Schmelzversuche mit Bisilikaten und Titanaten.

Von

S. Smolensky.[1]

Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Diese Arbeit, die auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Lövinsohn-Lessing ausgeführt wurde, hat den Zweck die Beziehungen zwischen manchen Bisilikaten und den entsprechenden Titanaten bei ihrer Kristallisation aus gemeinsamen Schmelzen näher zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurden folgende Gemische untersucht: $CaSiO_3$ mit $CaTiO_3$, $BaSiO_3$ mit $BaTiO_3$ und $MnSiO_3$ mit $MnTiO_3$.

Titanverbindungen kommen in der Natur sehr häufig vor: 1. direkt als Titansäure, die polymorphe Modifikationen bildet, wie z. B. die Minerale Anatas, Brookit und Rutil; 2. als Verbindungen von TiO_2 mit CaO, MgO, MnO und FeO. Durch Vereinigung der Titansäure mit Calciumsilikat entstand das Mineral Sphen oder Titanit $CaSiTiO_5$. Ferner sind kompliziertere Verbindungen derselben mit den Silikaten von Ba, Sr und anderen Elementen bekannt. Als Beispiel möge der neuerdings in Kalifornien entdeckte Benitoit — ein schönes saphirblaues Mineral $BaSi_3TiO_9$ — angeführt werden. Titansäure findet sich nicht selten in den Schlacken des Hochofenprozesses, mitunter bis zu 10% vor, wodurch diese hellpurpur gefärbt werden.

Die Titanate sind die Verbindungen der Titansäure, die am häufigsten in der Natur als einzelne Minerale vorkommen. Hierzu gehören: Calciumtitanat — Perowskyt $CaTiO_3$ —, der in dunklen und grauen pseudokubischen Kristallen des monoklinen oder rhombischen Systems kristallisiert, ferner Ilmenit $FeTiO_3$, Pyrophanit $MnTiO_3$ und Heckelit $MgTiO_3$, die eine isomorphe, sogenannte „Ilmenitreihe" bilden, deren Glieder sämtlich in rhombischen Kristallen des hexagonalen Systems

[1] Aus den Ann. Polytechn. Instit. z. St. Petersburg **15** (1911), 245 ins Deutsche übertragen von I. Pinsker-Berlin.

kristallisieren. Bezüglich des Isomorphismus dieser letzteren Minerale liegt in der Literatur eine ganze Reihe von Angaben vor.

Sämtliche Schlufsfolgerungen der vorliegenden Arbeit sind auf Grund der mit Hilfe des Registrierpyrometers von Prof. N. S. Kurnakow aufgenommenen Schmelzdiagramme und auf Grund der optischen Untersuchung der Dünnschliffe sowohl im polarisierten wie auch im einfachen durchfallenden Licht abgeleitet worden. Die optische Untersuchung war mit Schwierigkeiten verbunden, weil sämtliche Schmelzen eine vollkristallinische Struktur besafsen. Die Versuchsanordnung war folgende: Es wurde ein Gemisch von Silikat und Titanat in entsprechenden Mengenverhältnissen zusammengeschmolzen, sodann analysiert und beim zweiten Schmelzen die Abkühlungskurve mittels Pyrometers aufgenommen. Hierauf wurde ein Schliff für die mikroskopische Untersuchung hergestellt und eventuell eine Kontrollanalyse gemacht.

Die Herstellung der Präparate wurde in Morganschen Kohlentiegeln vorgenommen. Zur Erzielung hoher Temperaturen diente ein Kryptolofen. Das Gesamtgewicht des Präparates betrug beim Barium- und Calciumsysteme 40 g, und bei Mangan 60 g.

Das Thermoelement bestand aus Platin- und Platin-Rhodium. Beide Drähte desselben wurden beim Beginn des Versuches voneinander durch einen Asbestfaden isoliert und in ein Porzellanrohr, das vorher mit einer Platinschicht bedeckt war, hineingebracht. Zum Eichen des Thermoelementes dienten der Erstarrungspunkt des Nickels 1484°, der des Kupfers 1084° und des Antimons 632°.

Als Ausgangsmaterial dienten SiO_2, TiO_2, $CaCO_3$, $BaCO_3$ und $MnCO_3$ von Kahlbaum. Die Analyse ergab die vollständige Reinheit derselben, nur SiO_2 enthielt 0.4% Fe.

Das System $CaSiO_3 + CaTiO_3$.

Schmelzversuche mit reinem Wollastonit wurden von Vogt, Allen und White, Stein,[1] Ginsberg[2] und Lebedew ausgeführt. Den Schmelzpunkt des $CaSiO_3$ ermittelte ich zu 1512°, was mit den Angaben von Stein und den beiden letzteren Forschern vollkommen übereinstimmt. Bei den Gemischen $CaSiO_3 + CaTiO_3$ zeigte sich,

[1] G. Stein, Über die Darstellung einiger Silikate. *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 163—165.

[2] A. Ginsberg, Isomorphismus der Calcium- und Mangansilikate. *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 350.

dafs mit zunehmendem $CaTiO_3$-Gehalt die Schmelztemperatur sinkt und ihr Minimum 1420° bei einer Schmelze mit 33.4 Molekular-

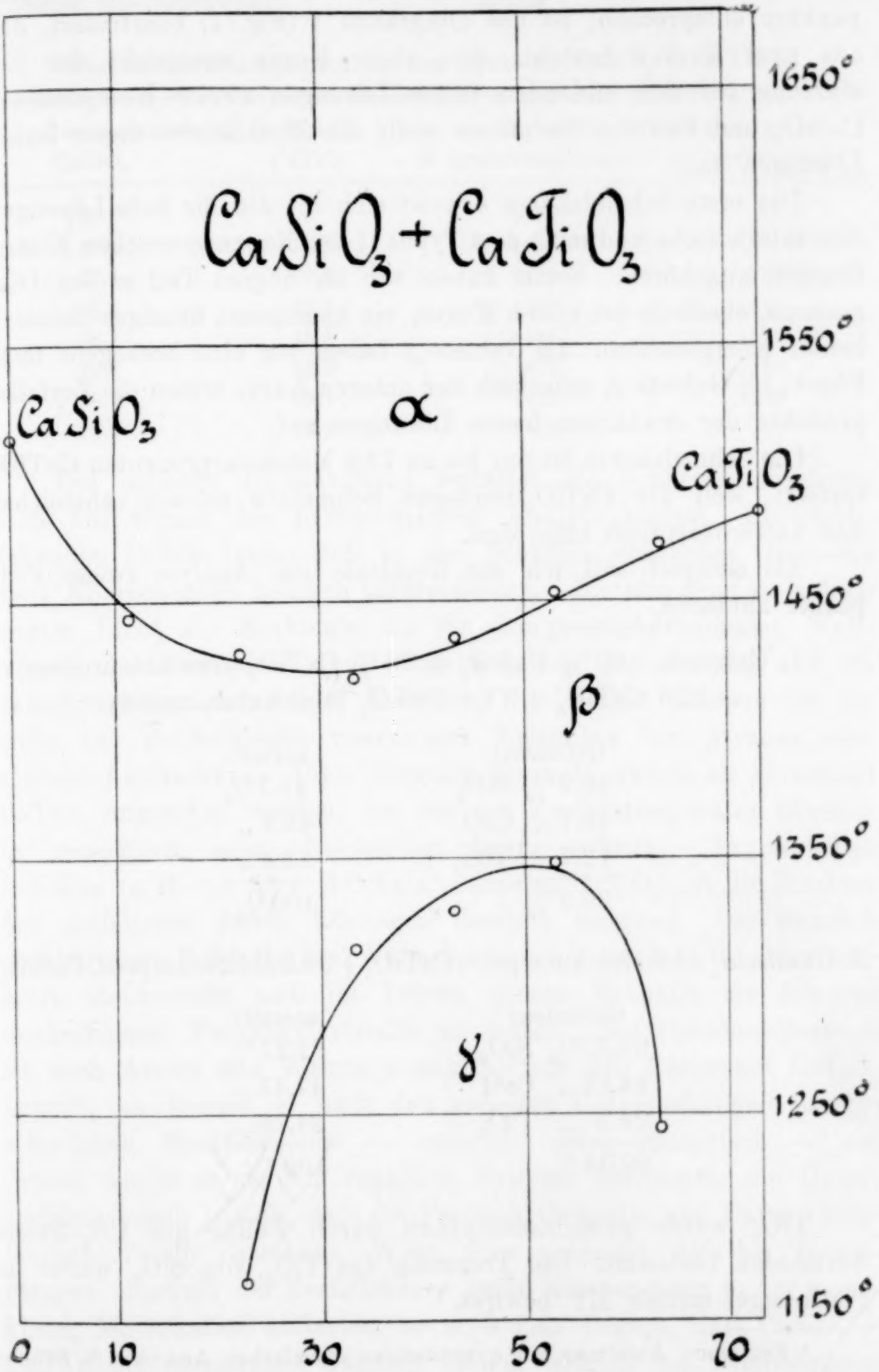


Fig. 1.

prozenten $CaTiO_3$ erreicht. Sämtliche Abkühlungskurven hatten je zwei Haltepunkte. Nach den Temperaturen, die diesen Haltepunkten entsprechen, ist das Diagramm 1 (Fig. 1) konstruiert, das aus zwei Kurven besteht. Die obere Kurve entspricht der Erstarrung der sich bildenden festen Lösungen zweier Komponenten $CaSiO_3$ und $CaTiO_3$, die untere stellt die Zerfallkurve dieser festen Lösungen dar.

Die erste Schmelzkurve erweist sich als die für feste Lösungen charakteristische und mufs dem Typus II der Roozeboomschen Klassifikation angehören. Somit haben wir im oberen Teil α des Diagramms, oberhalb der ersten Kurve, ein homogenes flüssiges Gemisch beider Komponenten. Im Gebiete β haben wir eine homogene feste Phase; im Gebiete γ, unterhalb der unteren Kurve treten die Zerfallsprodukte der erwähnten festen Lösungen auf.

Die Schmelzkurve ist nur bis zu 73.2 Molekularprozenten $CaTiO_3$ verfolgt, weil die $CaTiO_3$-reicheren Schmelzen schwer schmelzbar und aufserordentlich zähe sind.

Als Beispiel will ich die Resultate der Analyse zweier Präparate anführen.

1. Gemisch. 80 % $CaSiO_3$ + 20 % $CaTiO_3$ (Gewichtsprozent)
= 22.6 $CaTiO_3$ + 77.4 $CaSiO_3$ (Molekularprozent).

Gefunden:		anstatt:
40.9 %	SiO_2	41.7 %
45.7 „	CaO	45.9 „
12.7 „	TiO_2	12.4 „
99.3 %		100 %

2. Gemisch. 43.8 Molekularproz. $CaTiO_3$ + 56.2 Molekularproz. $CaSiO_3$.

Gefunden:		anstatt:
30.37 %	SiO_2	31.27 %
44.17 „	CaO	44.47 „
24.5 „	TiO_2	24.26 „
99.04 %		100 %

TiO_2 wurde gewichtsanalytisch durch Fällen mit CO_2-freiem Ammoniak bestimmt. Die Trennung des TiO_2 von SiO_2 wurde im Platintiegel mittels HF bewirkt.[1]

[1] Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Ana.yse. S. 345. — M. Dietrich, Anleitung zur Gesteinanalyse. S. 8.

Die Ergebnisse der Schmelzversuche sind in der beistehenden Tabelle wiedergegeben.

Die Schmelztemperaturen des Systems $CaSiO_3 + CaTiO_3$.

Zusammensetzung in Mol-%		Kristallisationstemperatur	
$CaSiO_3$	$CaTiO_3$	1. Erstarrungspunkt	2. Zerfallspunkt
100	0	1512°	—
88.5	11.5	1444	—
77.4	22.6	1430	1186°
66.6	33.4	1420	1315
56.2	43.8	1436	1329
46.8	53.2	1452	1350
36.3	63.7	1472	1246
26.8	73.2	1484	—

Die optische Untersuchung bestätigt die Schlüsse, zu denen man auf Grund der pyrometrischen Analyse kommt. Im durchfallenden Lichte lassen sich in den Schliffen sämtlicher Gemische zwei Komponenten deutlich unterscheiden. Die eine zeigt im polarisierten Licht alle Merkmale, die für den pseudohexagonalen Wollastonit charakteristisch sind, nämlich gerade Auslöschung und die Interferenzfigur einachsiger Kristalle; die andere Komponente besteht aus dunkelblauen viereckigen Kristallen von gerader oder schiefer Auslöschung. Diese letzteren Kristalle müssen als Perowskyt $CaTiO_3$ angesehen werden, der bei der Zerfallstemperatur offenbar in monokliner oder rhombischer Form auftritt. In manchen Schliffen (z. B. von 33.4 Molekularprozenten $CaTiO_3$) ist die Struktur der zerfallenen festen Lösungen deutlich sichtbar. Die ziemlich grobkörnigen Kristalle des Wollastonits sind an den Rändern verzerrt, stellenweise sind im Innern dieser Kristalle die feineren dunkelblauen Perowskytkristalle zu sehen. Der Pseudowollastonit ist nach Allen und White monoklin; was den Perowskyt $CaTiO_3$ betrifft, so kommt er nach den neuesten Untersuchungen in verschiedenen Modifikationen — monoklin oder rhombisch — vor (früher wurde er zu dem regulären Systeme gerechnet; die Untersuchung ergab jedoch, dafs die Perowskytkristalle aus vielen rhombischen Tafeln bestehen). Wenn man annimmt, dafs bei Temperaturen oberhalb der Zerfallskurve beide Komponenten in der monoklinen Modifikation auftreten, so mufs man folgern, dafs $CaSiO_3 + CaTiO_3$ ein isomorphes Gemisch bilden, welches bei Temperaturen unterhalb der zweiten Kurve in seine Bestandteile zerfällt.

Ein ähnlicher Fall von Kryptoisomorphismus wurde von A. S. Ginsberg[1] beim System $CaSiO_3 + MnSiO_3$ beschrieben; die letztere Komponente, die in der Natur in der triklinen Modifikation auftritt, war offenbar monoklin und gab daher mit $CaSiO_3$ ein isomorphes Gemisch.

Das System $MnSiO_3 + MnTiO_3$.

Mangansilikat $MnSiO_3$ — Rhodonit — wurde von vielen Forschern, die über Silikatschmelzen gearbeitet haben, untersucht. Rhodonit ist ein schönes rosagefärbtes Mineral, das gewöhnlich triklin kristallisiert. Über den Isomorphismus des Rhodonits spricht A. S. Ginsberg[2] in seiner Arbeit: „Isomorphismus der Calcium- und Manganbisilikate", in der er die Existenz einer monoklinen Modifikation des Rhodonits nachweist. Ferner hat Gorgeu auf synthetischem Wege Rhodonit dargestellt, welcher sich ebenfalls als monoklin erwies. Nach Lebedew[3] ist Rhodonit trimorph; aus $MnSiO_3$-Schmelzen kristallisiert er rhombisch aus. Die Schmelztemperatur des Rhodonits ermittelte ich zu 1218°, während A. S. Ginsberg und P. J. Lebedew dieselbe bei 1210° fanden. Sämtliche intermediäre Gemische wurden langsam und gleichmäfsig erhitzt, damit keine Reduktion zu metallischem Mangan eintritt. Als ich nämlich bei der Darstellung des Pyrophanits $MnTiO_3$ die Schmelze zu stark erhitzte, fand ich auf dem Boden des Tiegels kleine Kügelchen von Mn. Der von mir erhaltene Rhodonit hatte die Zusammensetzung 45.2% SiO_2 und 54.3% MnO; seine Farbe erinnert sehr an die des natürlichen Minerals. Die Farbe der Gemische ändert sich mit dem Zusatz an Mangantitanat: sie ist anfangs graugrün, wird dunkler und schliefslich bilden sich grofse schwarze Kristalle von vollkommener Spaltbarkeit, die offenbar aus reinem Pyrophanit $MnTiO_3$ bestehen.

Das Erstarrungsdiagramm des betreffenden Systems ist etwas komplizierter als das des vorigen. Sämtliche Erstarrungskurven haben je zwei deutlich ausgeprägte Haltepunkte, nur liegt der untere bei 38.3 Molekularprozent $MnTiO_3$ auf einer geraden Linie und entspricht dem Eutektikum, bei noch gröfserem $MnTiO_3$-Gehalt

---

[1] A. S. Ginsberg, l. c.

[2] A. S. Ginsberg, l. c.

[3] P. Lebedew, Schmelzversuche an einigen Bisilikaten. *Ann. d. St. Petersb. Polytechn. Instit.* **13** (1910); *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 309.

sinkt der zweite Haltepunkt und erreicht sein Minimum 1046° bei einem Gehalt von 82 Molekularprozenten $MnTiO_3$. Wir müssen hiernach schliefsen, dafs bei den Schmelzen dieses Systems sowohl ein Eutektikum wie auch eine feste Lösung vorliegt, die bei niedrigeren Temperaturen in ihre Komponenten zerfällt.

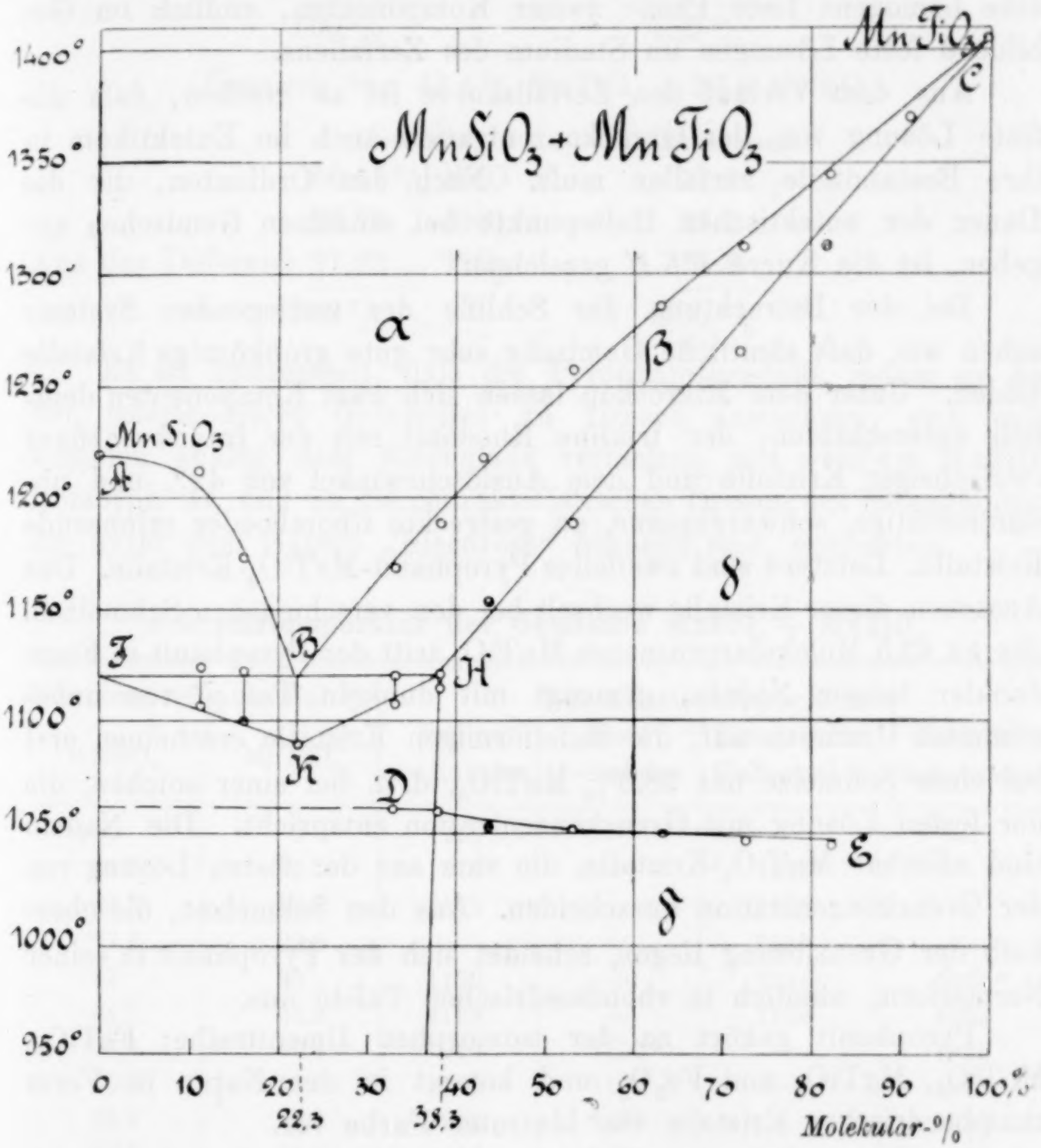


Fig. 2.

Auf dem Zweige AB des Schmelzdiagramms (Fig. 2) erfolgt die Ausscheidung des reinen Rhodonits, auf dem Zweige BC — die Ausscheidung fester Lösungen von $MnTiO_3$ mit $MnSiO_3$ bis zum eutektischen Punkte B. Auf CH sind die Punkte β-Solidus (nach Roozeboom) aufgetragen, die dem vollständigen Übergang der Schmelze in die feste Phase entsprechen. Längs der Geraden FH

vollzieht sich die Erstarrung des eutektischen Gemisches von $MnSiO_3$ mit der festen Lösung, deren Grenzkonzentration bei 38.3 Molekularprozenten $MnTiO_3$ liegt. Auf der Geraden DE findet der Zerfall der gebildeten festen Lösungen statt. Wir haben also im Gebiete α eine flüssige Phase, in β eine flüssige und feste Phase, in γ eine homogene feste Phase zweier Komponenten, endlich im Gebilde δ feste Lösungen im Stadium des Zerfallens.

Aus dem Verlauf der Zerfallskurve ist zu ersehen, dafs die feste Lösung von der Grenzkonzentration auch im Eutektikum in ihre Bestandteile zerfallen mufs. Nach den Ordinaten, die die Dauer der eutektischen Haltepunkte bei einzelnen Gemischen angeben, ist die Kurve FKH gezeichnet.

Bei der Betrachtung der Schliffe des vorliegenden Systems sehen wir, dafs sämtliche Gemische sehr gute grobkörnige Kristalle bilden. Unter dem Mikroskop lassen sich zwei Komponenten deutlich unterscheiden: der trikline Rhodonit mit der Interferenzfigur zweiachsiger Kristalle und dem Auslöschewinkel von 42°, und undurchsichtige, schwarzbraune, an gestreckte Rhomboeder erinnernde Kristalle. Letztere sind zweifellos Pyrophanit-$MnTiO_3$-Kristalle. Das Aussehen dieser Kristalle wechselt bei den verschiedenen Schmelzen. Bis zu 43.5 Molekularprozenten $MnTiO_3$ tritt der Pyrophanit in Form dunkler langer Nadeln, gemengt mit dunkeln Tafeln von unbestimmten Umrissen auf; die nadelförmigen Kristalle erscheinen erst bei einer Schmelze mit 38.3% $MnTiO_3$, d. h. bei einer solchen, die der festen Lösung mit Grenzkonzentration entspricht. Die Nadeln sind offenbar $MnTiO_3$-Kristalle, die sich aus der festen Lösung von der Grenzkonzentration ausscheiden. Aus den Schmelzen, die oberhalb der Grenzlösung liegen, scheidet sich der Pyrophanit in seiner Normalform, nämlich in rhomboedrischen Tafeln aus.

Pyrophanit gehört zu der isomorphen Ilmenitreihe: $FeTiO_3$, $MnTiO_3$, $MgTiO_3$ und Fe_2O_3 und kommt in der Natur in Form rhomboedrischer Kristalle von blutroter Farbe vor.

Bei den vorliegenden Versuchen kristallisierte der Pyrophanit in Form dunkler und ziemlich grofser Tafeln mit vollkommener Spaltbarkeit; leider konnten sie wegen ihrer Undurchsichtigkeit mikroskopisch nicht untersucht werden. Das spezifische Gewicht des Pyrophanits beträgt 4.53. Seine Zusammensetzung ist: MnO 47%, TiO_2 53% und die Schmelztemperatur 1404°.

Als Beispiel mögen die Analysenergebnisse zweier Präparate angeführt werden:

Gemisch von 22.3 $MnTiO_3$ + 77.7 $MnSiO_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
	52.1 % MnO	52.4 %
	38.0 „ SiO_2	36.7 „
Aus der Differenz	11.9 „ TiO_2	10.9 „
	100 %	100 %

Gemisch von 43.4 % $MnTiO_3$ + 56.6 $MnSiO_3$.

	Gefunden:	Berechnet:
	50.61 % MnO	51.2 %
	27.76 „ SiO_2	27.2 „
Aus der Differenz	21.63 „ TiO_2	21.6 „
	100 %	100 %

Es ist interessant, dafs die Pyrophanitkristalle, indem sie bei den intermediären Gemischen zu Drusen anwachsen, sich vollkommen analog dem Eisenglanz verhielten, mit welchem $MnTiO_3$ isomorph ist, und an die charakteristischen Drusen des Eisenglanzes, die unter dem Namen „Eisenrose“ bekannt sind, erinnerten.

Schmelztemperatur der Gemische $MnSiO_3$ + $MnTiO_3$.

Zusammensetzg. in Mol.-%		Kristallisationstemperaturen			
$MnSiO_3$	$MnTiO_3$	Beginn α – liquidus	Ende β – solidus	Eutektische Haltepunkte	Zerfalls-temperatur
100	0	1218°	—	—	—
88.7	11.3	1211	—	1126°	—
83.2	16.8	1175	—	1122	—
77.7	22.3	—	—	1120	—
67	33	1170	—	1121	1060°
61.7	38.3	1189	—	1118	1060
56.6	43.4	1216	1155°	—	1055
46.5	53.5	1256	1189	—	1053
36.7	63.3	1284	1250	—	1050
27.2	72.8	1311	1264	—	1048
17.9	82.1	1346	1310	—	1044
8.8	91.2	1370	—	—	—
0	100	1404	—	—	—

Das System $BaSiO_3$ + $BaTiO_3$.

Das System $BaSiO_3$ + $BaTiO_3$ ist infolge der polymorphen Umwandlungen des Bariumsilikats beim Abkühlen sehr kompliziert. Diese Umwandlungen sind noch nicht genügend aufgeklärt, daher

unterlasse ich die Diskussion der Abkühlungskurven und beschränke mich auf die Anführung der folgenden Tabelle.

$BaSiO_3 + BaTiO_3$.

Zusammensetzung in Mol-% $BaSiO_3$	Zusammensetzung in Mol-% $BaTiO_3$	Kristallisationstemp. Kurve *A B*	Zusammensetzung in Mol.-% $BaSiO_3$	Zusammensetzung in Mol.-% $BaTiO_3$	Kristallisationstemp. Kurve *A B*
100	0	1470°	57.9	42.1	1405°
89.2	10.8	1461	47.8	52.2	1376
78.6	21.4	1450	37.9	62.1	1384
68.1	31.9	1420	28.2	71.8	1409

Titanit (Sphen) $CaSiTiO_5$.

Aufser dem Studium der angeführten Systeme, versuchte ich einige titansäurehaltige Silikate, künstlich darzustellen. Den Ilmenit $FeTiO_3$ konnte ich nicht erhalten, weil Eisenpräparate beim Schmelzen in Kohlentiegeln zu metallischem Eisen reduziert werden. Der Benitoit erstarrte aus den Schmelzen als Glas. Der Titanit $CaSiTiO_5$ gab schöne blaue Kristalle. Die Zusammensetzung des natürlichen Titanits ist: CaO — 28.6%, TiO_2 — 40.8%, SiO_2 — 30.6%. Die von mir erhaltenen Kristalle hatten die Zusammensetzung: CaO — 27.9, TiO_2 — 41, SiO_2 — 30.6%.

Den Schmelzpunkt ermittelte ich zu 1221°; Doelter[1] gibt 1230° an.

Aus der erhaltenen Schmelze wurde ein Schliff hergestellt. Die gleichartigen grofsen blauen Sphenkristalle zeigten stellenweise dunkle undurchsichtige Einschlüsse. Diese letzteren sind offenbar Perowskytkristalle $CaTiO_3$, entstanden durch den Zerfall des Sphens. Diese Beobachtung machte auch Bourgeois bei seiner Darstellung des Titanits.

In der Natur kommt der Sphen in Form gelber und blaugrüner Prismen des monoklinen Systems vor. Die von mir erhaltenen Kristalle waren blau; es ist möglich, dafs die Färbung von einer geringen Abweichung in der Zusammensetzung abhängig ist, wie dies z. B. beim Rhodonit der Fall ist, welcher je nach dem SiO_2-Gehalt alle Nuancen von rosa bis zu gelb-grün zeigt. Ferner hat L. Michel[2] im Jahre 1892 den Sphen als braunrote klino-

[1] C. Doelter, Physikalisch-chemische Mineralogie, S. 99.

[2] *Compt. rend.* 115 (1892), 830. — L. Michel, „Sur la Reproduction du grenat mélanite et du sphen".

rhombische Prismen erhalten. Dieser Sphen hatte die Zusammensetzung SiO_2 — 32.1, TiO_2 — 40, CaO — 27.14%.

Der Schliff zeigte unter dem Mikroskop alle Merkmale des natürlichen Minerals. Im konvergenten polarisierten Licht war die Interferenzfigur zweiachsiger Kristalle mit einem kleinen Achsenwinkel und einer Dispersion $\varrho > v$, die dem Titanit eigen ist. Die Kristalle besafsen starken Pleochroismus und hatten ein negatives Vorzeichen.

Es ist bemerkenswert, dafs alle künstlich hergestellten Titanminerale blau sind. So ist der von mir aus der Schmelze $CaSiO_3 + CaTiO_3$ erhaltene Perowskyt $CaTiO_3$ dunkelblau, ferner bildet $BaTiO_3$ schöne blaue Tafeln, endlich gibt der Sphen gut ausgebildete blaue Kristalle. Der natürliche Benitoit $BaSi_3TiO_9$ kristallisiert in schönen hexagonalen saphir-blauen Prismen.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil im Mineralogischen Laboratorium, zum Teil im Laboratorium für allgemeine Chemie des St. Petersburger Polytechnischen Instituts ausgeführt.

Herren Prof. F. J. Lövinsohn-Lessing und S. F. Żemczużny spreche ich für ihre freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

St. Petersburg, Polytechn. Institut, März 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1911.

Über rotes und blaues Kobaltohydrat.

Von

A. Hantzsch.

Durch meine Untersuchungen über Chromoisomerien organischer Verbindungen wurde ich zu Versuchen über das allfällige Vorhandensein dieser Isomerie auch bei anorganischen Verbindungen angeregt. Dafs eine solche bei den Hydraten des Kobalts bestehen könnte, liefs sich auf Grund der folgenden Tatsachen vermuten. Bekanntlich wird aus den rosafarbenen Lösungen der Kobaltsalze durch Überschufs von Alkali das rosafarbene Hydrat, dagegen bei Unterschufs von Alkali nach den Literaturangaben ein „blaues basisches Salz“ gefällt. Die Vermutung, dafs die blaue Farbe nicht durch ein basisches Salz, sondern durch ein dem roten Hydrat chromoisomeres blaues Hydrat bedingt sein könne, ist durch die folgenden Versuche wahrscheinlich gemacht worden.

Rotes Kobaltohydrat erhält man stets als Endprodukt, wenn man die wässerigen Lösungen von Kobaltsalzen mit überschüssigem Alkali in der Kälte versetzt, wobei jedochstets zunächst das „blaue baissche Salz“ gefällt wird, das erst in Berührung mit überschüssigem Alkali allmählich rot wird. Der rote Niederschlag wurde, da er sich im feuchten Zustand an der Luft oxydiert, sehr oft mit ausgekochtem heifsen Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre dekantiert und dann filtriert, bis das eingedampfte Filtrat ohne Rückstand verdampfte. Das mit Alkohol und Äther gewaschene, im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Hydrat war stets säurefrei, gab nach dem Glühen an kochendes Wasser nur Spuren von Verunreinigungen ab und erwies sich als reines Hydrat durch seine unten angeführte quantitative Überführung in wasserfreies Kobaltchlorid.

„Blaue basische Salze“ werden aus allen Kobaltsalzen durch etwas weniger als die berechnete Menge Alkali gefällt färben sich aber an der Luft durch Oxydation ziemlich rasch schmutzig

graugrün. Dies gilt namentlich für die Fällungen aus dem Nitrat und dem Chlorid; etwas beständiger sind die Fällungen aus Sulfatlösungen, die deshalb ausschliefslich untersucht wurden.

Bestätigt wurde auch, dafs diese primären Fällungen selbst nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Wasser, bis es schwefelsäurefrei ablief, stets viel Schwefelsäure (durchschnittlich 15 %) enthalten, also mit Recht als basische Sulfate bezeichnet werden können. Jedoch geht der Gehalt an Sulfat durch wiederholtes Auskochen mit viel luftfreiem Wasser sehr stark zurück, und zwar ohne die Tiefe und Reinheit des ursprünglichen Blaues zu verändern. Dies zeigen die folgenden Versuche, bei denen im übrigen ebenso verfahren wurde, wie bei der Reinigung des roten Hydrats.

Blaue Fällung aus $CoSO_4$	Ausgekocht	g SO_4	% SO_4
0.4312 g	gar nicht	0.0656	15.21
0.6843 g	1 mal	0.0706	10.32
0.9436 g	2 mal	0.0737	7.81
1.2010 g	3 mal	0.0652	5.42
1.5841 g	4 mal	0.0647	4.09
1.7534 g	4 mal	0.0733	4.18
1.6840 g	4 mal	0.0664	3.94

Aus durch weiteres Auskochen ging in das Wasser immer noch weiter Kobaltsulfat über, doch wird alsdann die schon vorher mit abnehmendem Gehalt an Sulfat zunehmende Neigung der Fällungen zur Oxydation so stark, dafs sie beim Auswaschen und Trocknen trotz aller Vorsichtsmafsregeln stets schmutzig-grün wurden.

Die viermal ausgewaschenen Fällungen entsprechen zwar etwa der Formel

$Co(OH)_2 + {}^1/_{24}CoSO_4$ (ber. SO_4 4.02 %; gef. 4.09 %, 4.18 %, 3.94 %),

können jedoch nach dem oben festgestellten noch stärkeren Rückgang des Sulfatgehaltes durch noch öfteres Auskochen kein einheitliches basisches Salz sein. Vielmehr handelt es sich wohl im wesentlichen um eine hartnäckige Adsorption von basischem Sulfat durch das voluminöse amorphe blaue Hydrat, wie denn auch die analog hergestellten Hydratfällungen aus Nickel-, Kupfer- und Magnesiumsulfat nach analoger Behandlung bekanntlich ebenfalls erhebliche Mengen von Sulfat zurückhalten.

Aufserdem liefse sich die blaue Farbe dieser Fällung durch den geringen Gehalt an Kobaltsulfat doch nicht erklären, da das

neutrale Sulfat bekanntlich rot und ein basisches Salz von bestimmter Zusammensetzung überhaupt nicht bekannt ist.

Somit ist die erwähnte noch schwach sulfathaltige blaue Fällung am einfachsten anzusehen als blaues Kobaltohydrat, dessen sehr geringer und variabler Gehalt an Kobaltsulfat nicht für die Farbe, sondern nur für die Beständigkeit der blauen Modifikation wesentlich ist. Das adsorbierte Sulfat spielt höchstens die Rolle eines Schutzstoffes, der einerseits die Umwandlung in das alkalistabile rote Kobaltohydrat und andererseits die Oxydation zu Kobaltihydrat verlangsamt.

Übrigens ergab ein aus Kobaltacetat gefälltes und wiederholt ausgekochtes blaues Hydrat durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure gar keine Essigsäure, enthielt also höchstens Spuren von basischem Acetat.

Ein weiterer Hinweis auf die Existenz zweier verschiedener Kobalthydrate liegt darin, dafs die blaue noch etwas sulfathaltige Fällung sich auch chemisch wesentlich anders verhält als das rote Hydrat. Dafs aber hierbei das noch adsorbierte Sulfat bald als positiver bald als negativer Katalysator wirken mufste, ist viel unwahrscheinlicher als die Annahme einer chemischen Verschiedenheit der beiden Fällungen.

Rotes und blaues (sulfathaltiges) Kobalthydrat unterscheiden sich nämlich wesentlich voneinander dadurch, dafs das rote Hydrat sich beim Erhitzen viel schwerer in Kobaltoxydul, aber durch Acetylchlorid viel leichter in Kobaltchlorür verwandelt, als das blaue Hydrat wie die folgenden Versuche mit den exsikkatortrocknen Präparaten dartun:

Das rote Hydrat war, entsprechend den Literaturangaben, selbst nach mehrstündigem Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre auf ca. 300° noch nicht vollständig anhydrisiert, das blaue Hydrat gab dagegen in einer Stickstoffatmosphäre bereits bei ca. 150° Wasser ab und war bei ca. 170° vollständig wasserfrei geworden.

Angewandt 1.5320 g dreimal ausgekochtes Hydrat mit 5.42% SO_4 = 0.1309 g $CoSO_4$. Somit 1.4011 g reines CoO_2H_2.

Gewichtsverlust gef. 0.2732 g = 19.5% H_2O, ber. 0.2713 g = 19.4% H_2O.

Das rote Hydrat reagiert beim Übergiefsen mit Acetylchlorid so stürmisch, dafs letzteres ins Sieden gerät. Das blaue Hydrat reagiert damit sehr langsam unter nur schwacher Erwärmung, ist aber nach Eintrocknen der Masse im Vakuum bis zur Gewichts-

konstanz gleich dem roten Hydrat (nach Abzug des Gehaltes an Sulfat) vollständig in Kobaltchlorür übergegangen:

a) Rotes Hydrat	0.6230 g	ergeben	0.8684 g = 99.79 %	$CoCl_2$
	0.4782 g	„	0.6670 g = 99.87 „	$CoCl_2$
b) Blaues Hydrat	0.5371 g	„	0.7521 g = 100.25 „	$CoCl_2$
(nach Abzug d. Sulfats)	0.8235 g	„	1.1512 g = 100.14 „	$CoCl_2$

Auch mit Benzoylchlorid reagiert das rote Hydrat schneller, als das blaue, obgleich dieses Säurechlorid wie zu erwarten, auf beide Hydrate träger einwirkt als Acetylchlorid. Dagegen gerät Phosphoroxychlorid mit beiden Hydraten so stürmisch ins Sieden, dafs ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit nicht wahrgenommen werden kann.

Endlich noch einige Berichtigungen über das angeblich blaue Kobalthydrat, das sich aus heifsen alkalischen Lösungen beim Abkühlen abscheiden soll.

Richtig ist, dafs sich die Kobalthydrate in sehr konzentrierter Kalilauge beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre mit einer an ammoniakalische Kupferlösung erinnernden tiefblauen Farbe auflösen und beim Erkalten eine anscheinend blaue undeutlich kristallinische Masse abscheiden. Dieselbe besteht jedoch nicht aus blauem Kobalthydrat, sondern im wesentlichen aus Kalihydrat, das nur durch Anfärbung blau erscheint. Denn die abgeschiedene Masse zerfliefst an der Luft und löst sich schon in einigen Tropfen Wasser bis auf einen geringen körnigen Rückstand, der jedoch nicht blau, sondern rot ist, und sich als die kristallinische Form des roten Kobalthydrats erwies. Denn die mikroskopisch kleinen roten Kriställchen lösten sich nicht nur in Säuren zu den gewöhnlichen Kobaltsalzen, sondern reagierten vor allem, fein zerrieben, mit Acetylchlorid fast ebenso stürmisch wie die aus wässeriger Lösung gefällte amorphe Form des roten Hydrats.

Kurz zusammengefafst — erhält man also aus Kobaltsalzen durch Überschufs von Alkali rotes amorphes Hydrat und aus der blauen Alkalilösung des letzteren rotes kristallinisches Hydrat, dagegen aus Kobaltsalzlösungen durch Unterschufs von Alkali blaues amorphes Hydrat, das durch etwas basisches Salz verunreinigt ist. Das rote Hydrat wird schwerer als das blaue in wasserfreies Oxydul verwandelt, reagiert aber leichter als das blaue mit organischen Säurechloriden. Dafs die grofsen chemischen und optischen Unterschiede der beiden Hydrate nur durch die geringe Verunreinigung

des blauen Hydrats mit basischem Salz bedingt seien, ist unwahrscheinlich. Nicht ausgeschlossen ist natürlich die Annahme von Polymerie; wahrscheinlicher ist aber die von Isomerie. Danach würde dem roten und dem blauen Hydrat eine „Chromoisomerie“ zugrunde liegen, die vielleicht auf eine verschiedene Bindungsweise des Wassers zurückgeführt werden könnte, etwa im Sinne der beiden folgenden einfachsten Formeln:

$$Co{<}^{OH}_{OH} \quad \text{und} \quad H_2O\cdots CoO,$$

die aber natürlich noch im Verhältnis der Polymerie stehen könnten.

Für die Ausführung obiger Versuche habe ich meinem früheren Privatassistenten Dr. Erich Hartmann bestens zu danken.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1911.

Über Rhodankobaltverbindungen — ein Beitrag zur Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze.

Von

A. Hantzsch und Yuji Shibata.

Mit 6 Figuren im Text.

Die verschiedenen Theorien über die Ursache der bekannten Farbenveränderungen gewisser Kobaltsalzlösungen sind von Donnan und Bassett,[1] sowie von H. C. Jones und Uhler[2] ziemlich ausführlich wiedergegeben worden. Sie lassen sich auf zwei Anschauungen zurückführen:

1. Die Hydratationstheorie, welche hauptsächlich von den Forschern, welche die Erscheinung mit Hilfe der spektroskopischen Methode untersucht haben, gestützt wird. Nach Russel,[3] Hartley[4] und Jones[2] wird die blaue Farbe der Kobaltsalzlösungen in verschiedenen Alkoholen, sowie in konzentrierten heifsen wässerigen Lösungen, oder in den mit Entwässerungsmitteln versetzten wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur von anhydrisiertem oder wenig hydrisiertem Kobaltsalz verursacht; andererseits wird die Rosafarbe der verdünnten wässerigen Lösungen auf Bildung wasserreicherer Hydrate zurückgeführt.

2. Die Komplextheorie. Die mit der Hydrattheorie anscheinend nicht vereinbare Tatsache, dafs Zinkchlorid, obgleich es ein starkes Entwässerungsmittel ist, doch gewisse blaue Lösungen von Kobaltsalzen in rote verwandelt, führte Engel[5] zur Komplextheorie, die später auch von Donnan und Bassett[6] auf Grund von Versuchen über Ionenüberführung weiter entwickelt wurde. Hiernach ist die Ursache der blauen Farbe der alkoholischen Lösungen von Kobalt-

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 944.
[2] *Am. Chem. Journ.* **37** (1907), 129.
[3] *Proc. Roy. Soc.* **32** (1881), 258.
[4] *Journ. Chem. Soc.* **83** (1903), 402.
[5] *Bull. soc. chim.* [3] **5** (1891), 239.
[6] l. c.

des blauen Hydrats mit basischem Salz bedingt seien, ist unwahrscheinlich. Nicht ausgeschlossen ist natürlich die Annahme von Polymerie; wahrscheinlicher ist aber die von Isomerie. Danach würde dem roten und dem blauen Hydrat eine „Chromoisomerie“ zugrunde liegen, die vielleicht auf eine verschiedene Bindungsweise des Wassers zurückgeführt werden könnte, etwa im Sinne der beiden folgenden einfachsten Formeln:

$$Co<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad H_2O\cdots CoO,$$

die aber natürlich noch im Verhältnis der Polymerie stehen könnten.

Für die Ausführung obiger Versuche habe ich meinem früheren Privatassistenten Dr. Erich Hartmann bestens zu danken.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1911.

Über Rhodankobaltverbindungen — ein Beitrag zur Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze.

Von

A. Hantzsch und Yuji Shibata.

Mit 6 Figuren im Text.

Die verschiedenen Theorien über die Ursache der bekannten Farbenveränderungen gewisser Kobaltsalzlösungen sind von Donnan und Bassett,[1] sowie von H. C. Jones und Uhler[2] ziemlich ausführlich wiedergegeben worden. Sie lassen sich auf zwei Anschauungen zurückführen:

1. Die Hydratationstheorie, welche hauptsächlich von den Forschern, welche die Erscheinung mit Hilfe der spektroskopischen Methode untersucht haben, gestützt wird. Nach Russel,[3] Hartley[4] und Jones[2] wird die blaue Farbe der Kobaltsalzlösungen in verschiedenen Alkoholen, sowie in konzentrierten heifsen wässerigen Lösungen, oder in den mit Entwässerungsmitteln versetzten wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur von anhydrisiertem oder wenig hydrisiertem Kobaltsalz verursacht; andererseits wird die Rosafarbe der verdünnten wässerigen Lösungen auf Bildung wasserreicherer Hydrate zurückgeführt.

2. Die Komplextheorie. Die mit der Hydrattheorie anscheinend nicht vereinbare Tatsache, dafs Zinkchlorid, obgleich es ein starkes Entwässerungsmittel ist, doch gewisse blaue Lösungen von Kobaltsalzen in rote verwandelt, führte Engel[5] zur Komplextheorie, die später auch von Donnan und Bassett[6] auf Grund von Versuchen über Ionenüberführung weiter entwickelt wurde. Hiernach ist die Ursache der blauen Farbe der alkoholischen Lösungen von Kobalt-

[1] *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 944.
[2] *Am. Chem. Journ.* **37** (1907), 129.
[3] *Proc. Roy. Soc.* **32** (1881), 258.
[4] *Journ. Chem. Soc.* **83** (1903), 402.
[5] *Bull. soc. chim.* [3] **5** (1891), 239.
[6] l. c.

chlorür auf Autokomplexbildung $CoCl_4Co$, speziell auf die Bildung des Anions $[CoCl_4]''$ zurückzuführen, und die Rotfärbung blauer Kobaltlösungen durch Zusatz von Zinkchlorid oder Quecksilberchlorid dadurch zu erklären, dafs der blaue Komplex $[CoCl_4]''$ durch Zink- oder Quecksilberchlorid zerstört wird, etwa gemäfs der Umsetzung:

$$[CoCl_4]'' + HgCl_2 \longrightarrow CoCl_2 + [HgCl_4]'',$$

wodurch nunmehr die rote Farbe des Kobaltions auftreten soll.

Nach unserer Untersuchung über Kobaltrhodanür und die von ihm sich ableitenden Komplexsalze kann diese Auffassung nicht aufrecht erhalten werden.

Die Farbveränderungen von Kobaltsalzlösungen sind im allgemeinen durch eine Kombination der beiden oben erwähnten Auffassungen, aber durch Erweiterung beider im Sinne von A. Werners bekannten Theorien zu erklären.

Kobaltrhodanür[1]

kristallisiert bekanntlich aus Wasser in tiefblauen Tafeln mit drei Molekül Wasser, und geht bei 105° in das braungelbe wasserfreie Salz über. Letzteres löst sich sehr leicht in Äthylalkohol und Aceton mit tiefblauer Farbe, während seine wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur rosafarbig ist, aber beim Erwärmen über Violett in Blau übergeht. In reinem Amylalkohol ist das wasserfreie Salz praktisch unlöslich, wird aber, wenn es durch sehr geringe Mengen von Äthylalkohol zu einem blauen Sirup zerflossen ist, auch in Amylalkohol leicht löslich.

Ein Alkoholat[2] $Co(SCN)_2 . 2C_2H_6O$ kristallisiert beim Eindampfen der äthylalkoholischen Lösung in purpurfarbigen Kristallen, die an der Luft aufserordentlich leicht zu dem braungelben Salz verwittern.

0.4127 g Subst. verlor bei 105° 0.1379 g Alkohol.

Für 2 Mol. Alkohol ber. = 34.47%. Gef. 33.42%.

Molekulargewichtsbestimmungen.

von Kobaltrhodanür in nichtwässerigen Lösungsmitteln wurden mit Rücksicht auf die Deutung der Absorption dieser blauen Lösungen ausgeführt:

---

[1] Rosenheim und Cohn, *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 288.

[2] Bourion, *Compt. rend.* **134** (1902), 556.

M. G. von $Co(SCN)_2 = 175.1$ von $Co_2(SCN)_4 = 350.2$

1. Urethanlösung; kryoskopisch bei 49°

g Lösungsmittel	g Substanz	% Gehalt d. Lösg.	Δ in °	Mol.-Gew.	i
20.17	0.1405	0.697	0.123	280.9	1.6
23.11	0.1411	0.611	0.103	294.0	1.7
18.30	0.0569	0.311	0.064	241.0	1.4

2. Äthylalkohollösung, ebullioskopisch bei 78°

12.53	0.1710	1.37	0.090	177.4	1.07
13.41	0.6325	4.71	0.311	177.6	1.08

Wie man sieht, ist Kobaltrhodanür bei niederer Temperatur teilweise dimolekular, wird aber schon weit unter 100° fast monomolekular. Somit ist anzunehmen, dafs Lösungen von Kobaltrhodanür in organischen Medien Gleichgewichte von monomolekularem und dimolekularem Salz enthalten, die sich je nach dem Lösungsmittel und der Temperatur verschieben.

Kobaltchlorür ist nach Nicolo Castro[1] in erstarrendem Urethan genau dimolekular, nach Donnan und Bassett[2] in siedendem Äthylalkohol schwach assoziiert, und nach A. Werner[3] in siedendem Pyridin und Piperidin genau monomolekular.

Dimolekulares Kobaltrhodanür könnte entweder als blofses Assoziationsprodukt $[Co(SCN)_2]_2$ oder als komplexes Salz $[Co(SCN)_4]Co$ bzw. als Gleichgewicht beider vorhanden sein. Dafs das komplexe Salz blau sein wird, geht aus der Existenz der blauen Kobalttetrarhodanatosalze $[Co(SCN)_4](NH_4)_2$ und $[Co(SCN)_4]K_2$ hervor. Auch ist der Nachweis der Existenz des Komplexsalzes $[Co(SCN)_4]Co$ in alkoholischer Kobaltrhodanürlösung erbracht worden durch folgenden Überführungversuch.

In dem von Nernst[4] beschriebenen Gefäfse wurde eine konzentrierte alkoholische Lösung von Kobaltrhodanür in beiden Schenkeln mit $^1/_{10}$-norm. Alkohollösung von Kaliumrhodanid überschichtet und durch einen Strom von 110 Volt, in den nur wenig Widerstand eingeschaltet war, elektrolysiert. Nach kurzer Zeit stieg die blaue Grenzschicht an der Anode bedeutend nach oben, während sich an der Kathode Kobalthydrat abschied. Es war also $Co(SCN)_4Co$ primär in $Co(SCN)_4 + Co$ gespalten worden.

---

[1] *Gaz. chim. Ital.* **28** II, 317; *C.* **1899** I, 407.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **81** (1902), 944.

[3] *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 23.

[4] *Z. f. Elektrochem.* **3** (1897), 308: vgl. Donnan u. Bassett, l. c.

Optische Untersuchungen.

Die Absorption im Ultraviolett wurde mit einem STEINHEILschen Quarzspektrographen, im sichtbaren Gebiet mit einem Gitterapparat photographiert; die Absorptionsgrenzen in verschiedener Verdünnung wurden nach HARTLEY bzw. BALY in logarithmischer Verkürzung graphisch dargestellt.

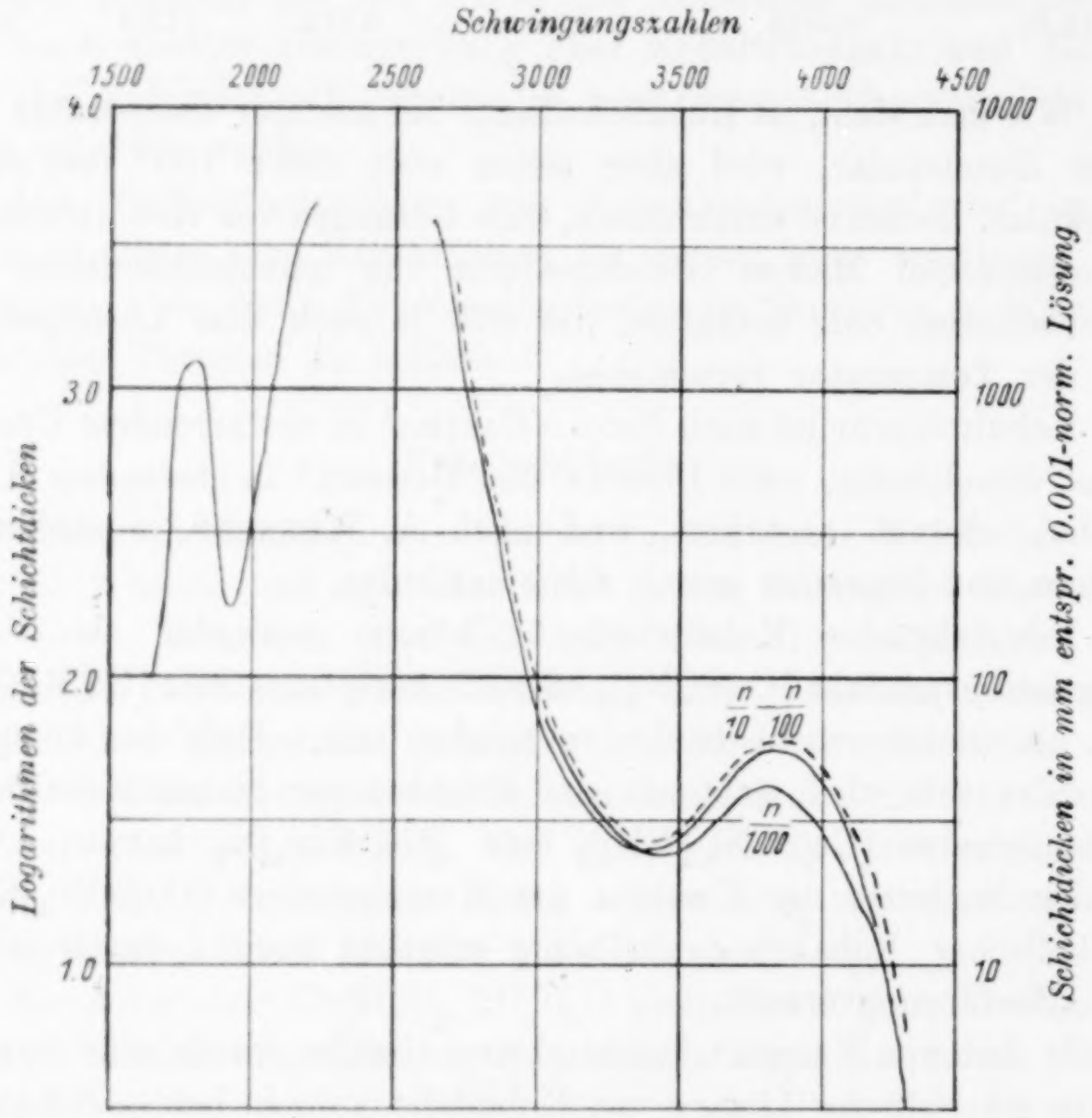


Fig. 1.

Kobaltrhodanür ——— in Äthylalkohol
„ ····· in Amylalkohol

Kobaltrhodanür absorbiert in Äthyl- und Amylalkohol nach Fig. 1 fast gleich. Die beiden blauen Lösungen zeigen im sichtbaren Teil das charakteristische Band des Kobaltions und im Ultraviolett ein ziemlich breites Band mit dem Maximum bei den Schwingungszahlen von 3400 und dem Minimum von 3850. In $^1/_{1000}$-Normallösung absorbiert das Salz ein wenig stärker als in gröfseren Konzentrationen.

Innerhalb der $^1/_{10}$- bis $^1/_{100}$-norm. Lösungen ist also das Beersche Gesetz vollkommen, aber von da ab nur noch annähernd gültig. Die geringe Zunahme der Absorption mit steigender Verdünnung dürfte wohl davon herrühren, dafs das dimolekulare Kobaltrhodanür $Co(SCN)_4Co$ mit zunehmender Verdünnung allmählich in monomolekulares Salz, oder richtiger in dessen Alkoholat übergeht; die geringe Zunahme der Absorption würde demnach bedeuten, dafs 2 Mol. $Co(SCN)_2$ etwas stärker absorbieren als 1 Mol. $Co(SCN)_4Co$.

Bemerkenswert ist auch, dafs Äthyl- und Amylalkohol als Lösungsmittel optisch keine verschiedenen Effekte hervorbringen. Schon Russel[1] hat übrigens ähnliche Beobachtungen am Kobaltchlorür gemacht.

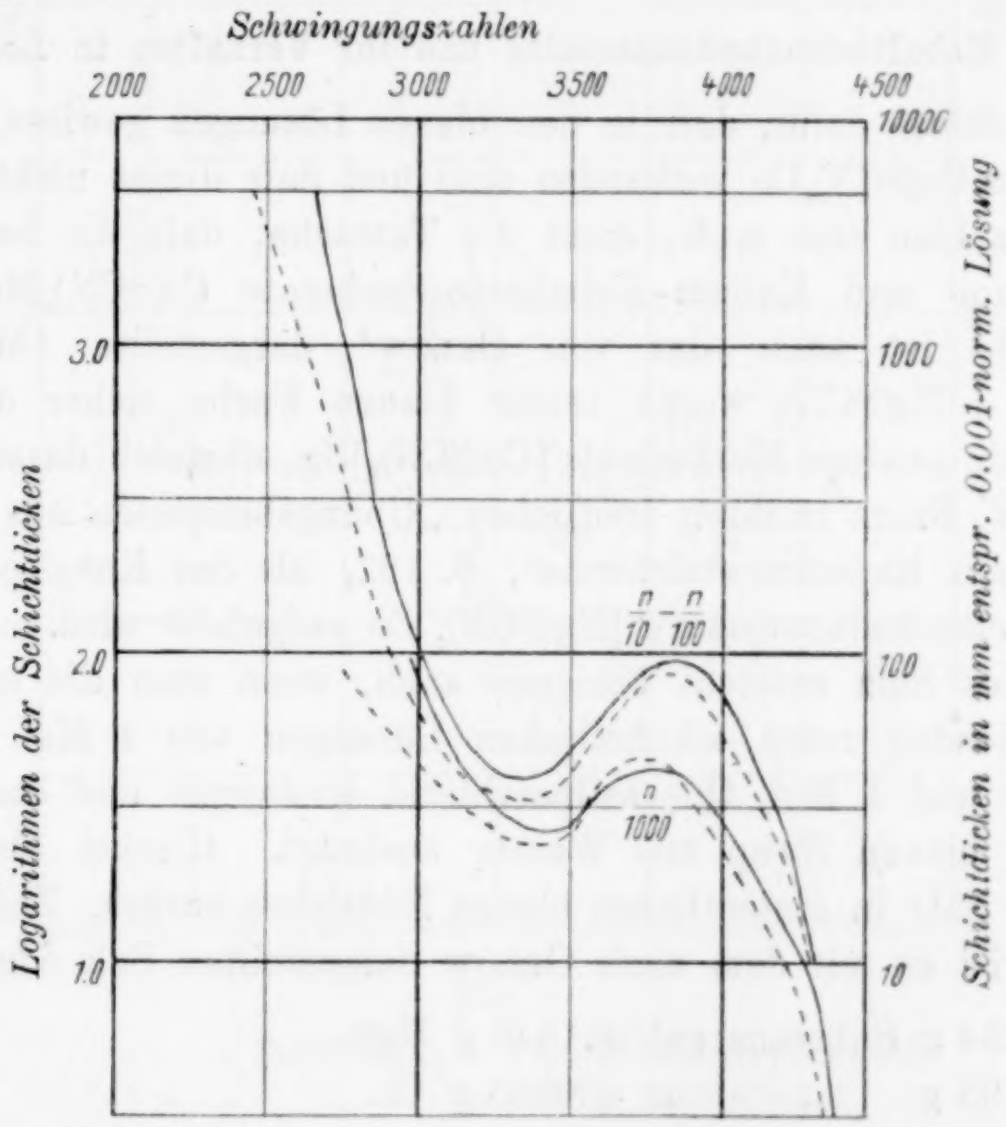


Fig. 2.

Kobaltrhodanür ——— in Äthylalkohol bei 55°
„ ····· in Amylalkohol bei 80°

Bei höheren Temperaturen absorbiert Kobaltrhodanür in beiden Alkoholen nach Fig. 2 nur wenig stärker als bei gewöhnlicher

[1] *Proc. Roy. Soc.* **32** (1881), 258.

Temperatur. Da nach den obigen Molekulargewichtsbestimmungen mit steigender Temperatur genau wie mit steigender Verdünnung der Zerfall des dimolekularen Salzes in monomolekulares Salz zunimmt, so wird hierdurch bestätigt, dafs 2 Mol. $Co(SCN)_2$ stärker absorbieren als 1 Mol. $Co(SCN)_4Co$, weil auch hier mit steigender Temperatur die Absorption steigt.

Da aber die Zunahme der Absorption selbst bei 80° nur gering ist, so wird auch hierdurch wahrscheinlich, dafs der Zerfall und damit die Konzentration des als Komplexsalz $Co(SCN)_4Co$ vorhandenen Rhodanürs nur gering ist. Auch die Abweichungen von Beers Gesetz bei höheren Temperaturen sind wohl in gleichem Sinne zu deuten.

Blaue Kobalttetrarhodanatosalze und ihr Verhalten in Lösung.

Als Stütze dafür, dafs in den blauen Lösungen gewisse Mengen des Salzes $Co(SCN)_4Co$ vorhanden sind und dafs dieses nicht isolierbare Salz blau sein mufs, dient die Tatsache, dafs die bekannten Ammonium- und Kalium-Kobalttetrarhodanate $Co(SCN)_4Me_2$ blau sind. So ist auch das von Orlow[1] dargestellte Doppelsalz $Co(SCN)_2 + Hg(SCN)_2$ wegen seiner blauen Farbe sicher das dem Kaliumsalz analoge Merkurisalz $[Co(SCN)_4]Hg$, obgleich dasselbe von H. und W. Biltz in ihren trefflichen „Übungsbeispielen aus der anorganischen Experimentalchemie", S. 137, als das Kobaltosalz der Merkuritetrarhodanatosäure $[Hg(SCN)_4]Co$ aufgefafst wird.

Dieses Salz entsteht übrigens auch, wenn man die später zu beschreibenden roten alkoholischen Lösungen von 1 Mol. Kobaltrhodanür und 1 Mol. Quecksilberchlorid eindampft und den so erhaltenen blauen Sirup mit Wasser auslaugt. Hierbei bleibt das erwähnte Salz in einheitlichen blauen Nädelchen zurück. Zufolge der Analyse ist es mit dem nach Orlow dargestellten Salz identisch.

0.3254 g Substanz gab 0.1543 g HgS.
0.2295 g „ „ 0.0265 g Co.

Für $Co(SCN)_4Hg$ ber. Hg = 40.71 % gef. Hg = 40.86 %.
Co = 12.00 „ Co = 11.55 „

Seine Bildung unter den erwähnten Bedingungen erfolgt natürlich folgendermafsen:

$$2\,Co(SCN)_2 + HgCl_2 \longrightarrow Co(SCN)_4Hg + CoCl_2.$$

[1] *Chem. Centrbl.* **1906** I, 1411.

In kaltem Wasser und allen indifferenten Medien ist es unlöslich, wird aber von heifsem Wasser langsam, rasch durch Erwärmen mit Mineralsäuren und auch durch Sublimatlösung in später anzugebender Weise zersetzt.

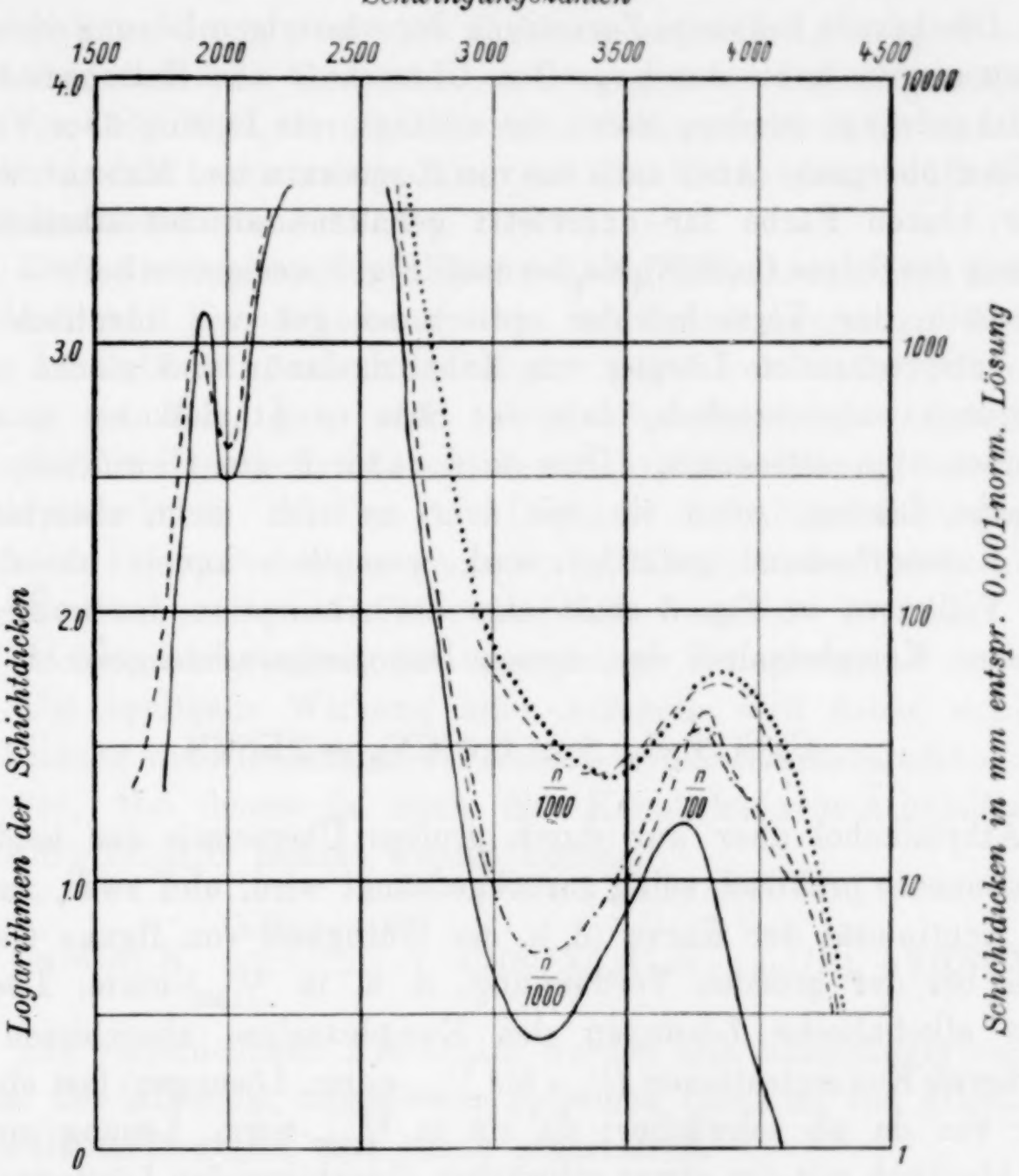


Fig. 3.

——— $Co(SCN)_4K_2$ + n KSCN in Äthylalkohol
– – – – – – „ in reinem Äthylalkohol
– · – · – · – „ „ feuchtem Äther
····· $Co(SCN)_2$ „ reinem Äthylalkohol

Über den Zustand von Kobalttetrarhodanatosalzen in Lösungen geben die folgenden mit dem Kaliumsalz angestellten Versuche Aufschluſs:

Das Salz $Co(SCN)_4K_2$,[1] das als Trihydrat tiefblau und wasserfrei

[1] Vgl. Treadwell, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 108. — Rosenheim und Cohn, l. c.

etwas heller ist, wurde durch Umkristallisation aus Amylalkohol oder Aceton gereinigt. Es löst sich auch in wasserfreiem Zustande leicht in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, sowie zwar nicht in absolutem, aber doch in wasserhaltigem Äthyläther genügend leicht zu tief blauen Flüssigkeiten.

Die bereits bekannte Zersetzung der wässerigen Lösung in seine Komponenten kann durch grofsen Überschufs von Kaliumrhodanid zurückgedrängt werden, wobei die anfangs rote Lösung über Violett in Blau übergeht. Aber auch die von ROSENHEIM und MEYER[1] wegen ihrer blauen Farbe für unzersetzt gehaltene absolut alkoholische Lösung des Salzes $Co(SCN)_4Me_2$ ist nach Fig. 3 wenigstens bei $v = 1000$ innerhalb der Versuchsfehler optisch so gut wie identisch mit der entsprechenden Lösung von Kobaltrhodanür und macht schon hierdurch wahrscheinlich, dafs das Salz in Äthylalkohol in seine Komponenten dissoziiert. Dies wird dadurch zur Gewifsheit, dafs dieselbe Lösung, wenn sie mit dem an sich nicht absorbierenden Kaliumrhodanid gesättigt wird, wesentlich anders absorbiert. Die Vollkurve in Fig. 3 stellt also die Absorption des unzersetzt gelösten Komplexsalzes dar, dessen Dissoziationsgleichgewicht

$$Co(SCN)_4K_2 \rightleftarrows Co(SCN)_2 + 2\,KSCN$$

in Äthylalkohol aber nur durch grofsen Überschufs der letzteren Komponente praktisch völlig zurückgedrängt wird, und zwar, zufolge der Kontinuität der Kurve (d. h. der Gültigkeit von BEERS Gesetz) auch bei der gröfsten Verdünnung, d. h. in $^1/_{1000}$-norm. Lösung. Rein alkoholische Lösungen des Komplexsalzes absorbieren bei stärkeren Konzentrationen ($^1/_{10}$- bis $^1/_{100}$-norm. Lösungen) fast ebenso, aber von da ab schwächer; da sie in $^1/_{1000}$-norm. Lösung optisch fast identisch mit den etwas schwächer absorbierenden Lösungen von Kobaltrhodanür sind, geht also das in äthylalkoholischen Lösungen vorhandene Gleichgewicht schon bei mäfsiger Verdünnung in eine totale Zersetzung über:

$$Co(SCN)_4K_2 \xrightarrow{n\,C_2H_6O} Co(SCN)_2 + 2\,KSCN$$

Diese Zersetzlichkeit des Salzes scheint nun allerdings in Widerspruch zu stehen mit der Angabe von A. ROSENHEIM und A. MEYER[2],

[1] *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 28.

[2] l. c.

die aus der Konstanz der Absorptionsspektren der Alkohollösung im sichtbaren Spektralgebiet auf die Beständigkeit des Komplexsalzes bzw. des Kobalttetrarhodanat-Ions in dieser blauen Lösung bei allen Verdünnungen schliefsen zu dürfen glaubten.

Diese Interpretation ist nach obigem natürlich nicht aufrecht zu erhalten; sie ist, an sich durchaus begreiflich, dadurch veranlafst worden, dafs die beiden blauen Lösungen von $Co(SCN)_2$ in Alkohol und von $Co(SCN)_4K_2$ in alkoholischem Kaliumrhodanid im sichtbaren Spektralgebiet sehr wenig, also erst im Ultraviolett deutlich verschieden absorbieren.

Dafs die Spaltung des Kalium-Kobalttetrarhodanids in Kaliumrhodanid und Kobaltrhodanür nicht mit der ionisierenden Wirkung des Äthylalkohols zusammenhängt, zeigt sich darin, dafs die Lösung in dem gar nicht mehr dissoziierenden Amylalkohol optisch fast identisch ist mit der Äthylalkohollösung; vergl. die Absorptionskurve in Fig. 3. Dagegen enthalten Lösungen in feuchtem Äther, die wegen geringerer Löslichkeit des Salzes nur in der Verdünnung $v = 1000$ untersucht werden konnten, nach Fig. 3 noch überwiegend das ungespaltene Komplexsalz.

Die spaltende Wirkung aller Alkohole wird daher wohl auf der Bildung von Alkoholaten des Kobalt- und Kaliumkobalt-Rhodanürs beruhen, von denen ja auch das Kobaltrhodanür-Äthylalkoholat $Co(SCN)_2.2C_2H_6O$ isoliert werden konnte:

$$Co(SCN)_4K_2 \overset{C_nH_{2n+1}\cdot OH}{\rightleftharpoons} Co(SCN)_2.(C_nH_{2n+1}OH)_2 + 2KSCN$$

Die verschiedenen Alkoholate werden also unabhängig von der Natur des Alkohols, zufolge der optischen Identität von Äthyl- und Amylalkohollösungen, fast gleich absorbieren.

Fig. 4 zeigt das Verhalten in rein wässeriger Lösung. Die Spaltung des Komplexsalzes erfolgt darin natürlich noch weitgehender, wird aber auch dadurch komplizierter, dafs das in Alkohol blaue Kobaltrhodanür sich in Wasser zu rosafarbigen Komplexen hydratisiert und ionisiert. Daher absorbieren die Komplexsalzlösungen fast wie wässerige Kobaltrhodanürlösung, aber doch noch ein wenig stärker, namentlich (zufolge der Ungültigkeit von Beers Gesetz), in konzentrierteren Lösungen.

Aus alledem ergibt sich also, dafs auch in rein wässerigen Lösungen noch nicht ausschliefslich der Zustand des wässerigen Kobaltrhodanürs erreicht ist. Doch werden die optischen Differenzen,

z. B. die noch vorhandene Ultraviolettabsorption wohl kaum von unverändertem Komplexsalz bzw. dessen Ion $Co(SCN)_4$ herrühren, sondern von Zwischenprodukten, die den Zustand des Kobaltrhodanürhydrats noch nicht ganz erreicht haben. Diese Zersetzung wird

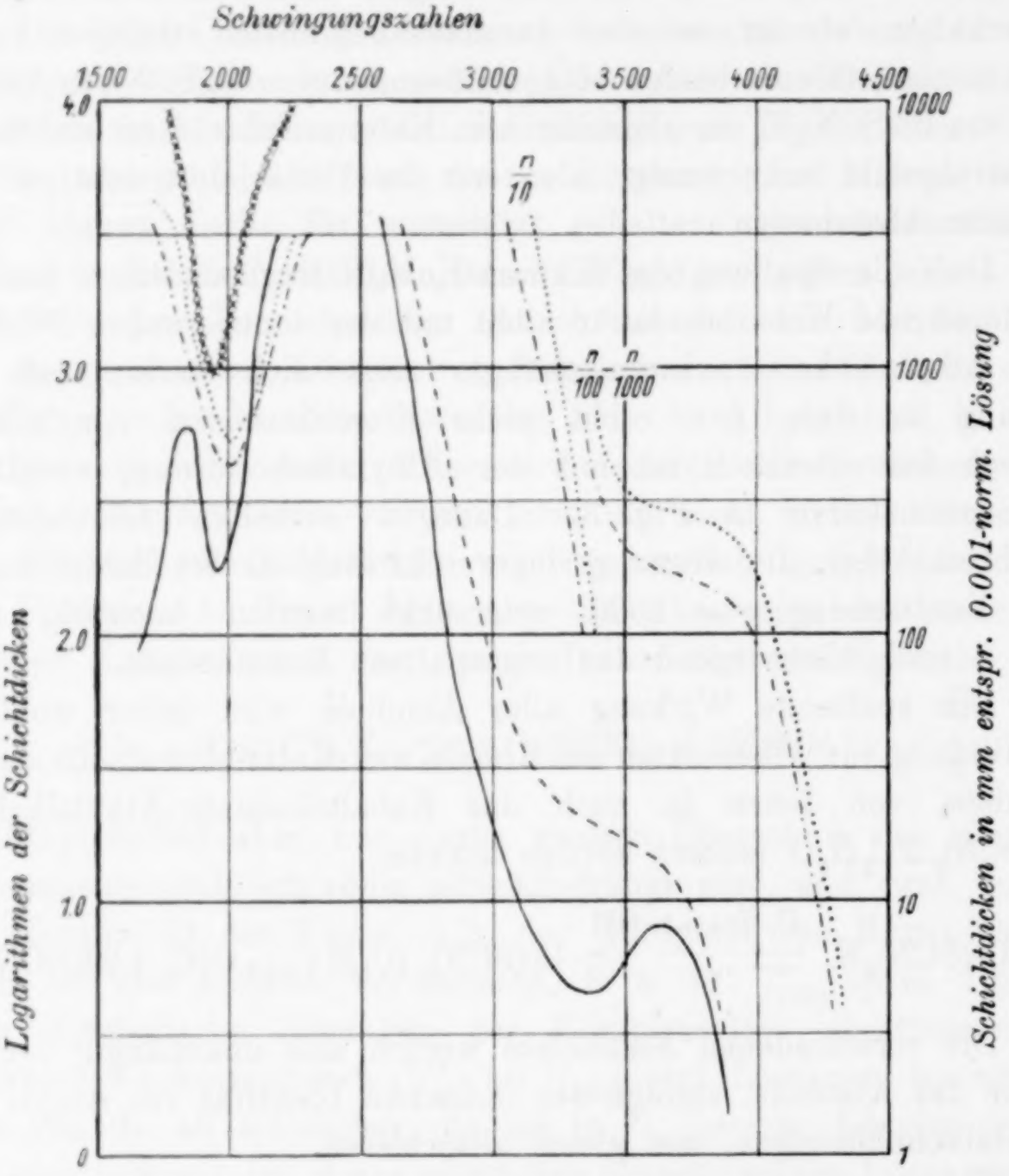


Fig. 4.

blau	———	$Co(SCN)_4K_2$	in	60 %	iger	wässeriger	Lösung	von	KSCN
violett	– – – – – –	„	„	30	„	„	„	„	„
rosa	—·—·—·	„	„	reinem	Wasser				
„	·····	$Co(SCN)_2$	„	„	„				
„	xxxxxxxxx	$CoCl_2$	„	„	„				

natürlich zurückgedrängt, wenn man die Konzentration des Kaliumrhodanids vermehrt. So liegt die Vollkurve der blauen Lösung in 60%igem Kaliumrhodanid (s. Fig. 4) zwischen der des Komplexsalzes (s. Fig. 3, Vollkurve) und der des Kobaltrhodanürs in wässeriger

Lösung, zeigt also die Existenz von ziemlich viel unverändertem Komplexsalz in Lösung an.

Kobaltrhodanür und Merkurichlorid

reagieren in Lösung ähnlich wie Kobaltchlorür und Merkurichlorid, aber noch einfacher und deshalb auffälliger. Während die blauen

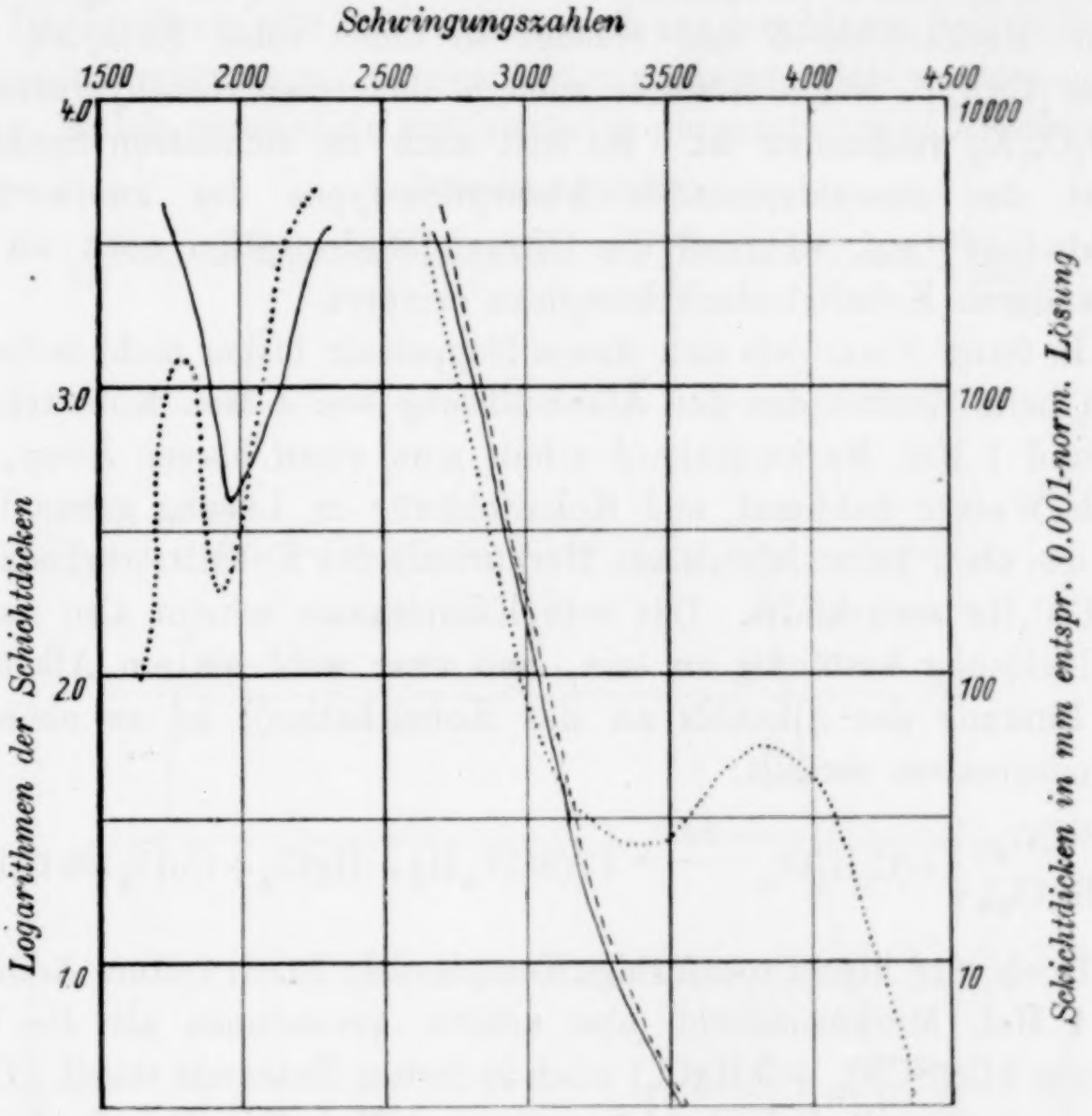


Fig. 5.

rosa ——— $Co(SCN)_2 + HgCl_2$ in Äthylalkohol
„ – – – – – $Co(SCN)_2 + 2\,HgCl_2$ in Äthylalkohol
blau ····· $Co(SCN)_2$ in Äthylalkohol

alkoholischen Lösungen von Kobaltchlorür erst durch einen grofsen Überschufs von Merkurichlorid (oder Zinkchlorid) rosa werden, tritt dieser Farbenumschlag in Kobaltrhodanürlösungen schon durch genau 1 Mol. Merkurichlorid ein. Diese rosafarbene Lösung charakterisiert sich, wie Fig. 5 zeigt, auch optisch als ein neuer Typus der rosafarbenen Kobaltverbindungen. Ebenda zeigt sich auch, dafs ihre Absorption weder durch Konzentrationsänderungen noch durch

Überschufs von Merkurichlorid verändert wird. Das Doppelsalz entspricht also der empirischen Formel $Co(SCN)_2.HgCl_2$, wahrscheinlich aber der doppelten Molekularformel $2\,Co(SCN)_2.2\,HgCl_2$, und der Koordinationsformel $\left[Co\begin{matrix}(SCN)_4\\(HgCl_2)_2\end{matrix}\right]Co$. Hiernach addiert das in der blauen Kobaltrhodanürlösung (obwohl im Gleichgewicht mit $Co(SCN)_2$ nur untergeordnet) vorhandene blaue Komplexsalz $[Co(SCN)_4]Co$ noch 2 Mol. Merkurichlorid und erzeugt so einen roten Komplex vom Typus $[CoX_6]''$, welch letzterer auch in den roten Hexahydratsalzen $Co(H_2O)_6X_2$ vorhanden ist. So tritt auch im sichtbaren Spektralgebiet der charakteristische Absorptionstypus des zweiwertigen Kobalt-Ions[1] auf, während die Ultraviolettabsorption noch an die der anderen Kobaltrhodanürkomplexe erinnert.

In fester Form liefs sich dieses Doppelsalz bisher nicht isolieren. Denn beim Eindampfen der Alkohollösung von 1 Mol. Kobaltrhodanür und 1 Mol. Merkurichlorid erhält man einen blauen Sirup, der durch Wasser Sublimat und Kobaltchlorür in Lösung gehen läfst, und das oben behandelte blaue Merkurisalz des Kobalttetrarhodanats $Co(SCN)_4Hg$ zurückläfst. Das rote Komplexsalz scheint also nur in Alkohollösung beständig zu sein, und zwar wohl als ein Alkoholat (mit Bindung des Alkohols an das Kobaltkation), da es ohnedem folgendermafsen zerfällt:

$$\left[Co\begin{matrix}(SCN)_4\\(HgCl_2)_2\end{matrix}\right]Co(C_2H_6O)_n \xrightarrow{H_2O} Co(SCN)_4Hg + HgCl_2 + CoCl_2 + n\,C_2H_6O.$$

Doch wird dieses rosafarbige Komplexsalz durch weitere Addition von 1 Mol. Merkurichlorid (also additiv geschrieben als die Verbindung $2\,Co(SCN)_2 + 3\,HgCl_2$) auch in festem Zustande stabil. Denn wenn man die alkoholische Lösung von 1 Mol. Kobaltrhodanür mit 2 oder mehr Mol. Merkurichlorid eindampft, so ist der zurückbleibende Sirup nicht blau, sondern rosa, und liefert beim Auslaugen mit kaltem Wasser hellrosafarbene Kriställchen, die wegen ihrer Zersetzlichkeit direkt analysiert werden mufsten und der empirischen Formel $Co(SCN)_4Hg + 3\,HgCl_2$ entsprachen:

0.3107 g Substanz gab 0.2166 g HgS.
0.3095 g „ „ 0.0139 g Co.

Ber.: Hg = 61.34 % Co = 4.52 %.
Gef.: Hg = 60.08 „ Co = 4.49 „

[1] Vgl. Formaneck, Die qualitative Spektralanalyse, S. 135.

Die empirische Formel $Co(SCN)_4Hg, 3HgCl_2$ ist also nach obigem in die Konstitutionsformel $\left[Co\begin{matrix}(SCN)_4\\(HgCl_2)_2\end{matrix}\right]Hg, HgCl_2$ oder wohl richtiger $\left[Co\begin{matrix}(SCN)_4\\(HgCl_2)_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}-HgCl\\-HgCl\end{matrix}$ zu verwandeln. Ähnliche, nur noch kompliziertere Verbindungen sind übrigens schon von VORTMANN und MARGULIS[1] dargestellt worden.

Das erwähnte rote Salz entsteht auch aus dem blauen Salz $Co(SCN)_4 \cdot Hg$ durch Erwärmen mit konzentrierter wässeriger Sublimatlösung; die blauen Nadeln verwandeln sich hierbei in die rosafarbenen Kriställchen.

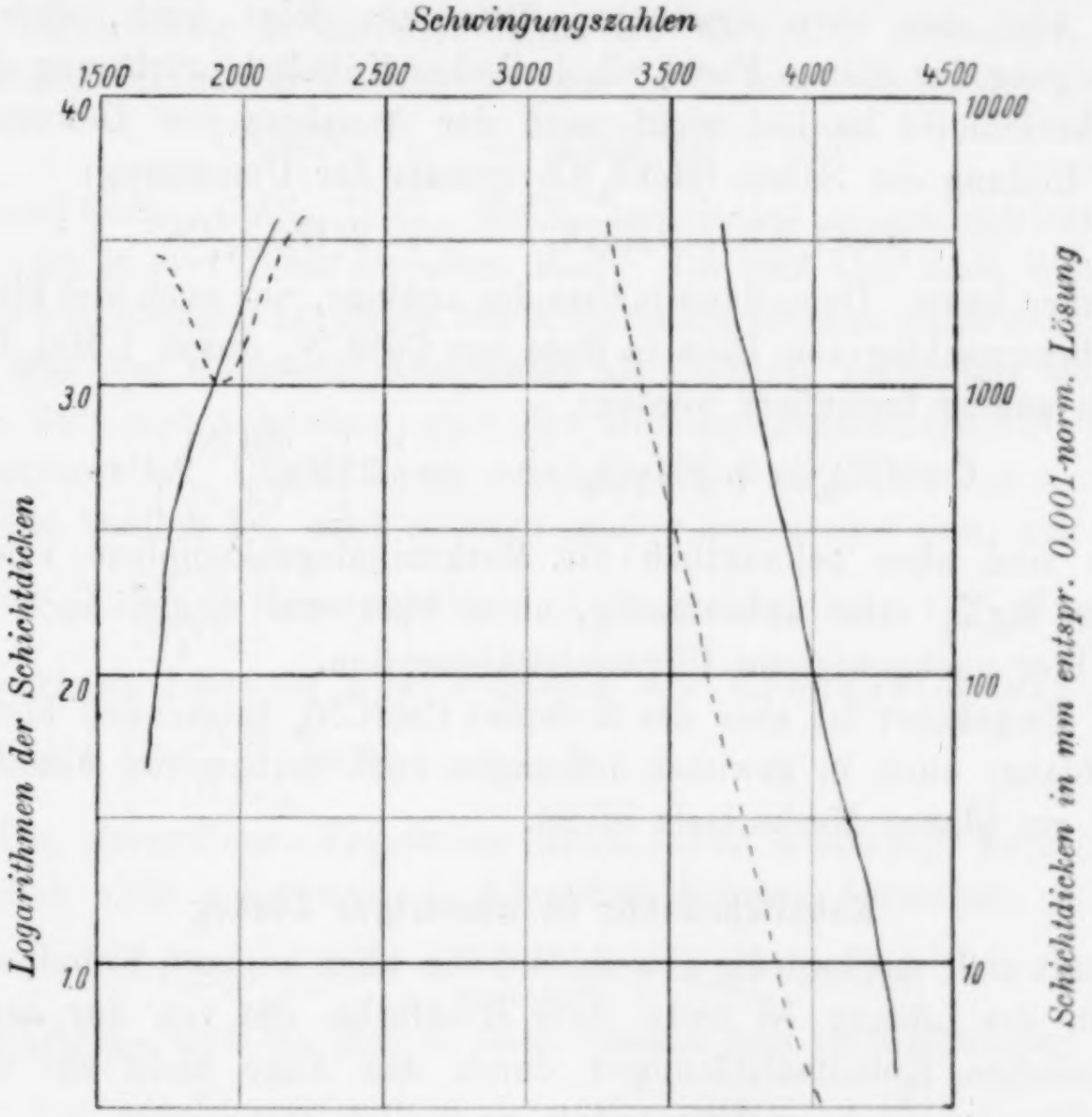


Fig. 6.
blau ———— $CoCl_2$ in Äthylalkohol
rot – – – – – – $CoCl_2 + n\,HgCl_2$ in Äthylalkohol

Kobaltchlorür und Merkurichlorid.

Dafs auch die blaue Alkohollösung von Kobaltchlorür, aber erst durch grofsen Überschufs von Merkurichlorid rot wird, ist zweifellos durch die Bildung eines analogen aber viel unbeständigeren

[1] GMELIN-KRAUT, Handbuch d. anorg. Chem., Bd. V, S. 511 (1909).

Komplexsalzes, also etwa von der Formel $\left[Co\begin{matrix}Cl_4\\(HgCl_2)_2\end{matrix}\right]Co$ bedingt; denn wie Fig. 6 zeigt, wird die eigentümliche, nicht im ganzen Verlaufe zu verfolgende Absorptionskurve von Kobaltchlorür in Alkohol durch viel Merkurichlorid im sichtbaren Spektralgebiet aufserordentlich stark verändert und auch im Ultraviolett so erheblich verschoben, dafs ihre Gestalt und besonders die Lage ihres Absorptionsmaximums im sichtbaren sehr an die der Lösung von $(Co(CSN)_2 + HgCl_2)$ also an die des in Fig. 5 behandelten Komplexsalzes erinnert.

Aus den oben erwähnten Tatsachen folgt auch, dafs der Übergang der blauen Farbe alkoholischer Kobaltchlorürlösung durch Merkurichlorid im Rot nicht nach der Annahme von DONNAN auf der Bildung des Salzes $[HgCl_4]Co$ gemäfs der Umsetzung:

$$[CoCl_4]Co + 2\,HgCl_2 \longrightarrow 2\,[HgCl_4]Co$$

beruhen kann. Denn dann müfste der analoge, nur noch viel glattere Farbenumschlag von Blau in Rosa von $Co(SCN)_2$ durch 1 Mol. $HgCl_2$ auch analog formuliert werden:

$$Co(SCN)_4Co + 2\,HgCl_2 \longrightarrow 2\left[Hg\begin{matrix}(SCN)_2\\Cl_2\end{matrix}\right]Co\,.$$

Nun sind aber bekanntlich die Merkurihalogenkomplexe von der Form HgX_4 sehr unbeständig, nicht blau und zeigen auch nicht die hier nachgewiesene Ultraviolettabsorption.

Umgekehrt ist aber der Komplex $Co(SCN)_4$ tatsächlich blau, da er blaue, auch in gewissen Lösungen noch vorhandene Alkalisalze und ein blaues Merkurisalz bildet.

Kobaltrhodanür in wässeriger Lösung

verhält sich merkwürdig abweichend von allen anderen Kobaltsalzen. Denn die Lösung ist trotz ihrer Rosafarbe, die von der der gewöhnlichen Kobaltsalzlösungen durch das Auge nicht zu unterscheiden ist, doch im Ultraviolett wesentlich verschieden.

Während, wie wir uns überzeugten, Kobaltchlorür und Kobaltsulfat in 0.1—0.001-norm. Lösung das gesamte ultraviolette Licht durchlassen, absorbiert Kobaltrhodanür im Ultraviolett, wie Fig. 4 zeigt, ziemlich stark und folgt auch nicht dem Gesetz von BEER; denn die 0.1-norm. Lösung enthält noch grofse Mengen stärker absorbierender Moleküle, die erst in 0.01-norm. Lösung vollständig in die schwächer absorbierenden übergegangen sind. Die Vermutung, dafs diese optische Anomalie chemisch dadurch erklärt werden könnte,

dafs das Rhodan vom Kobalt nur partiell abdissoziiert, wurde bestätigt durch

Molekulargewichtsbestimmungen von Kobaltrhodaür in Wasser nach der kryoskopischen Methode:

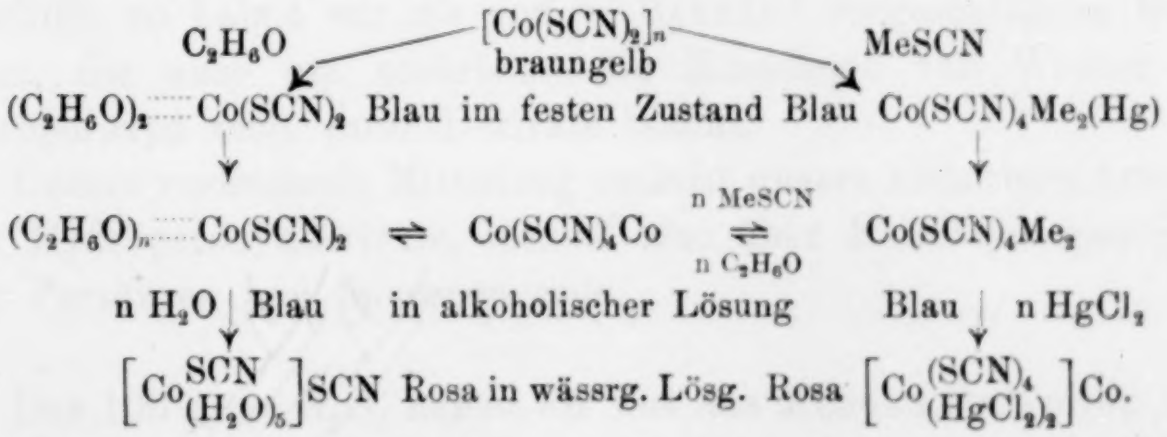
g Lösungsmittel	g Substanz	Δ in %	% Gehalt d. Lösg.	Mol.-Gew.	i
19.94	0.1614	0.219	0.8	68.8	2.5
19.94	0.2994	0.333	1.5	83.9	2.1
19.94	0.5180	0.514	2.6	94.0	1.9
20.00	0.8015	0.767	4.0	97.2	1.8

Denn danach ist das Salz selbst in stark verdünnter Lösung noch nicht völlig in die drei Ionen $Co^{..} + 2SCN'$ dissoziiert, und in mäfsig verdünnter Lösung fast nur in 2 Ionen zerfallen:

$$Co(SCN)_2 \longrightarrow [Co(SCN)]^{\cdot} + SCN'$$

während $CoBr_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $MgCl_2$ usw. selbst in konzentrierteren Lösungen in drei Ionen gespalten sind.[1] Da nun aber nach WERNER in den rosafarbigen Lösungen der Kobaltsalze Hexaquosalze enthalten sind und das Kobaltion demgemäfs als $Co(H_2O)_6$ formuliert werden mufs, darf man schliefsen, dafs das Rhodankobalt-Ion$Co(SCN)$ auch hydratisiert ist. Und da es im sichtbaren Spektralgebiet dem Kobaltion sehr ähnlich ist, wird es auch analog konstituiert sein, also der Formel $\left[Co\begin{matrix}(SCN)\\(H_2O)_5\end{matrix}\right]$ entsprechen. Kobaltrhodanür ist also in wässeriger Lösung überwiegend als Rhodanatopentaquorhodanid $\left[Co\begin{matrix}(SCN)\\(H_2O)_5\end{matrix}\right]SCN$ vorhanden.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich kurz (aber natürlich nicht vollständig) in folgendem Schema darstellen:



Wie man hieraus ersieht, sind die ungesättigten Komplexe CoX_4 blau, dagegen die gesättigten Komplexe CoX_6 rosa. Dies gilt auch

[1] W. OSTWALD, Lehrbuch d. allgem. Chem. V, 1, S. 663. — D. ISAACKSEN, *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 145.

noch für viele andere Kobaltoverbindungen. Denn es sind z. B. folgende koordinativ ungesättigte Kobaltverbindungen violett bis blau:

$CoCl_2.2H_2O$, $CoCl_2$, $Co(SCN)_2.3H_2O$, $CoCl_2(C_5H_5N)_2$, $CoCl_2(C_5H_5N)$, $Co(SCN)_4Me_2$, $Co(SCN)_3Me$, usw.

Rosafarben sind dagegen die koordinativ gesättigten Verbindungen:

$Co(SCN)_6Ag_2Cs_2.2H_2O$, $CoCl_2(C_5H_5N)_4$, $Co(SCN)_2(NH_3)_4$, $Co(SCN)_2(C_5H_5N)_4$, $[Co(C_6H_5NH.NH_2)_6](SCN)_2$, $Co(H_2O)_6Cl_2$, $Co(H_2O)_6NO_3$

$\left[Co\begin{matrix}(SCN)_4\\(HgCl_2)_6\end{matrix}\right]Co$, $\left[Co\begin{matrix}(SCN)_4\\(HgCl_2)_2\end{matrix}\right]Hg.HgCl_2$ usw.

Danach wird also die Farbvertiefung, die bei Kobaltsalzen im gelösten wie im festen Zustand von rosa über violett bis zum blau führt, in erster Linie durch Übergang von koordinativ gesättigten Verbindungen in koordinativ ungesättigte Verbindungen hervorgebracht.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1911.

Über Derivate des Hydroperoxyds.

Von

J. D'Ans und W. Friederich.

Mit 1 Figur im Text.

Als Arbeitshypothese diente uns die Auffassung,[1] dafs das Hydroperoxyd eine dem Wasser homologe Verbindung ist, deren Wasserstoffatome sich durch Metalle oder Säureradikale, wie die des Wassers, ersetzen lassen und Derivate geben, die analoge Konstitution und Eigenschaften wie die der entsprechenden Derivate des Wassers haben werden.

Wir haben in diesem Sinne versucht einfache Reaktionen aufzufinden, um mit reinem Hydroperoxyd einerseits neue Synthesen durchzuführen und zu neuen Derivaten zu gelangen, andererseits um durch diese einfachen Synthesen die Konstitution bekannter Derivate des Hydroperoxyds einwandfrei festzulegen.

Dabei hat sich das 100 %ige H_2O_2, abgesehen von seiner Empfindlichkeit gegen höhere Temperaturen und gegen Katalysatoren, als eine recht beständige und leicht zu handhabende Verbindung erwiesen, so dafs mit ihm, bei geeigneter Arbeitsweise, ebenso schön und glatt die einfachen Synthesen zur Darstellung von Derivaten durchgeführt werden können, deren wir uns täglich zur Darstellung der Derivate des Wassers bedienen.

Was nun die in vorliegender Mitteilung benutzte Nomenklatur anbetrifft, so haben wir die von v. Baeyer[2] vorgeschlagene beibehalten, die auch am schärfsten die Homologie von Wasser und Hydroperoxyd resp. ihrer Derivate betont.

Unsere vorliegende Mitteilung umfafst unsere bisherigen Arbeiten über Hydroperoxydderivate, speziell also über Metallhydroperoxyde, über Persäuren und Säureperoxyde.

Das 100 %ige H_2O_2 haben wir uns aus Mercks Perhydrol, nach der von Ahrle[3] angegebenen bequemen Methode, hergestellt. Durch

[1] *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 849—851.

[2] *Ber.* **33** (1900), 2479.

[3] Diss. Darmstadt (1908), S. 29; *Journ. prakt. Chem.* **79** (1909), 139.

fraktionierte Destillation im Vakuum wurde es zunächst stark konzentriert. Aus dem hochprozentigen Destillationsrückstand (wir destillierten bis der Rückstand 88—90% H_2O_2 hatte) wird dann durch Ausfrieren und Abschleudern das reine H_2O_2 gewonnen. Das Destillieren bis zu so hochprozentigen H_2O_2-Lösungen hat den Vorteil, dafs diese viel leichter und besser gefrieren (es genügt eine gute Kältemischung) und sich besser ausschleudern lassen, auch erhält man natürlich bei einmaliger Operation gröfsere Ausbeuten an reinem H_2O_2 das einen Gehalt von 98.5—99.5% hat.[1]

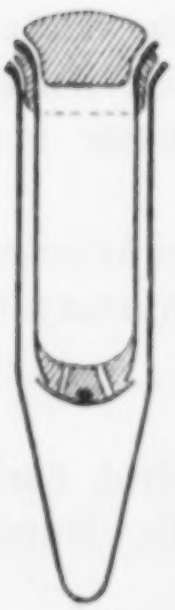
Auch diese hochprozentigen H_2O_2-Präparate sind, in Perhydrolflaschen aufbewahrt, ganz ausgezeichnet haltbar.[2]

Metallhydroperoxyde.

In der Literatur sind, Superoxyd- oder Peroxydhydrate genannte, Derivate des H_2O_2 beschrieben, über deren Konstitution Sicheres nicht ausgesagt werden konnte. Wir haben verschiedene Versuche ausgeführt um ihre Konstitution aufzuklären, am eingehendsten mit den Natriumhydroperoxyden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen mögen zunächst hier mitgeteilt werden.

Das einfachste Natriumhydroperoxyd ist, seiner Zusammensetzung nach, das „Natrylhydrat" von Tafel.[3] Er erhielt es beim Behandeln von Natriumperoxyd mit absolutem Alkohol in ziemlich reiner Form. Seine Zusammensetzung ist NaO_2H. Tafel fafst es als ein Derivat eines dreiwertigen Natriums auf. Wolffenstein und Peltner[4] haben die Versuche von Tafel wiederholt und

[1] Zum Abschleudern des kristallisierten H_2O_2 bedienten wir uns des nebenstehend abgebildeten Schleuderröhrchens, das sich als sehr praktisch erwiesen hat. Der äufsere Mantel ist ein Milchschleuderrohr, in dieses ist ein zweites Röhrchen eingesetzt, das um den Hals mit wenig Hanf umwickelt und mit Paraffin überschmiert ist um besseren Abschlufs und weicheren Sitz zu erzielen. Filtrierende Fläche ist ein eingeschmolzener Paraffinpfropfen, der auf einem auf das untere Ende des inneren Röhrchens aufgeschmolzenem Glaskreuz festsitzt und feine, mit einer warmen Nadel gebohrte Löcher hat. — Das Röhrchen wurde mit einem Paraffinstopfen geschlossen. Der relativ gute Verschlufs dieser Schleuderröhrchen gestattete anstandslos auch die hoch hygroskopischen Stoffe Carosche Säure und Überschwefelsäure abzuschleudern.



[2] Der Firma E. Merck sei hier bestens gedankt für die Überlassung des verwendeten Hydroperoxyds.

[3] *Ber.* **27** (1894), 2297—2306.

[4] *Ber.* **41** (1908), 280—297.

schliefsen sich dieser unwahrscheinlichen Annahme eines mehrwertigen Natriumatoms im „Natrylhydrat“ an. Sie gehen sogar noch weiter und betrachten eine zweite Verbindung NaO_2H, die sie aus Natriumalkoholat und H_2O_2 unter bestimmten Bedingungen erhalten haben, als verschieden vom „Natrylhydrat“. Wir haben diese Versuche wiederholt und haben folgendes gefunden.

Behandelt man Natriumperoxyd nach TAFEL mit unter 0° gekühltem absolutem Alkohol, so wandelt sich das ursprünglich gelbliche Peroxyd in eine rein weifse Masse um. Ein Teil des Natriums des Peroxyds geht dabei in die alkoholische Lösung, der aktive Sauerstoff bleibt so gut wie ganz im Bodenkörper. Die weifse in Alkohol unlösliche Verbindung wird nach 10—12 Stunden abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 vom Äther befreit. Geht man von reinem Na_2O_2 aus, so lassen sich auch genügend reine Präparate des Natrylhydrats erhalten.

Z. B. hatte ein so dargestelltes Produkt nach der Analyse folgende Zusammensetzung:

40.15 % Na 25.7 % O_a[1] Molverhältnis $Na:O_a = 1:0.919$
für NaO_2H ber. 41.06 „ „ 28.57 „ „ .

Sämtliche Analysen von Peroxyden oder Metallhydroperoxyden in vorliegender Arbeit wurden nach dem auch schon von TAFEL angewandten Verfahren ausgeführt. Die Substanz wurde in Eiswasser gelöst, ein gemessener Teil mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und das H_2O_2 mit Permanganat titriert. Das Natrium wurde als Sulfat oder durch Titration mit 0.1-n. H_2SO_4 mit Methylorange als Indikator[2] bestimmt.

Unsere Präparate zeigten ganz die von TAFEL angegebenen Eigenschaften.

Wir haben schon kurz erwähnt, dafs WOLFFENSTEIN und PELTNER ein dem „Natrylhydrat“ gleich zusammengesetztes Natriumhydroperoxyd erhalten haben. Weiter erhielten sie noch aus Natriumalkoholatlösungen und Hydroperoxyd eine Verbindung $2NaO_2H.H_2O_2$, die ihrer Zusammensetzung nach mit einer schon von SCHÖNE[3] dargestellten Verbindung identisch ist, die dieser durch Entwässerung einer Verbindung $Na_2O_2.2H_2O_2.4H_2O$ erhielt, die sich bei starkem

[1] Aktiver Sauerstoff.

[2] WÖHLER und FREY, *Zeitschr. angew. Chem.* **23** (1910), 2353.

[3] *Lieb. Ann.* **193** (1878), 261.

Einengen einer mit überschüssigem H_2O_2 versetzten Natronlaugen abschied.

Wolffenstein und Peltner verfuhren zur Darstellung ihrer Verbindungen so, dafs sie in die Natriumalkoholatlösung Hydroperoxyd (63 %ig) einfliefsen liefsen. Es scheidet sich sofort eine weifse Verbindung aus, deren Zusammensetzung bei einem Molekularverhältnis des angewandten H_2O_2 : Na gröfser wie 0.5 : 1 stets $2NaO_2H.H_2O_2$ ist, während bei Anwendung von weniger H_2O_2 auf 1 Na sich eine Verbindung ausscheidet, die ein Atomverhältnis von $Na : O_a$ fast gleich 1 : 1 hat.

Wir haben die Versuche von W. und P. wiederholt mit dem Unterschiede, dafs wir 98 %iges Hydroperoxyd anwandten. Zu den Versuchen 1. und 2. wurden alkoholische Lösungen von Natriumhydroxyd, zu den übrigen dagegen Lösungen von Alkoholat in absolutem Alkohol verwendet. Die Ergebnisse sind die folgenden:

	Angewandte Substanz. Molekularverhältnis			Erhaltenes Produkt. Molekularverhältnis		
	Na	H_2O_2	H_2O	Na	O_a	H_2O[1]
1	1.000	0.88	1.13	1.00	1.39	0.225
2	1.00	0.633	1.093	1.00	1.356	0.216
3	1.00	0.225	0.008	1.00	1.116	0.11

Die gefällten Produkte wurden rasch abgesaugt mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Wir konnten trotz Anwendung des grofsen Überschusses an Alkoholat (Versuch 3) in den erhaltenen Produkten mit dem Gehalt an aktiven Sauerstoff nicht so weit herunterkommen, wie W. und P. und das Verhältnis $Na : O_a = 1 : 1$ erreichen.

Da aus Gleichgewichtsprinzipien nicht der Überschufs, sondern die absolute Endkonzentration an Alkoholat für die Stabilität der in Frage kommenden Verbindungen mafsgebend ist, wurden die weiteren Versuche, von diesen Gesichtspunkten ausgehend, in folgender Weise ausgeführt:

4. 2.76 g H_2O_2 (98 %ig), in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst,

[1] Mole H_2O berechnen sich nach den Ansatz $\frac{100 - a\ NaO_2H - (b-a)H_2O_2}{H_2O}$ wenn mit a die in 100 g Substanz gefundenen Na-Atome mit b die Atome O_a bezeichnet sind. Sämtliche Verunreinigungen der Substanzen werden so als H_2O in Rechnung gesetzt.

wurden in 400 ccm 0.8-norm. Alkoholatlösung langsam einfliefsen gelassen. Nach eintägigem Stehen bei -4^0 wurde abfiltriert.

5. 3.4 g H_2O_2 in 100 ccm Alkohol, 300 ccm 1.2-norm. Alkoholat, sonst verfahren wie oben.

Die Analysen der erhaltenen Produkte ergaben das folgende Molekularverhältnis:

4. $Na : O_a : H_2O = 1.000 : 1.137 : 0.342$
5. $Na : O_a : H_2O = 1.000 : 1.246 : 0.170$

Da sich von Na-Methylat konzentriertere Lösungen herstellen lassen, als von Na-Äthylat, so wurde versucht aus Na-Methylat und einer Lösung von H_2O_2 in Methylalkohol reineres Natriumhydroperoxyd zu erhalten. Die erzielten Resultate waren jedoch nicht besser als beim Äthylat. In Methylalkohol ist das Natriumhydroperoxyd etwas löslicher als in Äthylalkohol.

Molekularverhältnis des erhaltenen Produktes war $Na : O_a : H_2O = 1.000 : 1.39 : 0.24$.

Wir konnten eine Verbindung NaO_2H nach dem Verfahren von W. u. P. mithin nicht rein erhalten, die erhaltenen Produkte enthielten stets überschüssiges H_2O_2 und etwas Wasser, sie sind wohl Gemische verschiedener Verbindungen.

Dagegen gelingt sehr leicht die Darstellung der Verbindung $2NaO_2H.H_2O_2$ in genügend reinem Zustand. Als Beispiel seien zwei unserer diesbezüglichen Versuche angeführt.

2.6 g 92%iges H_2O_2 wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und eine Lösung von 1 g Na in 100 ccm abs. Alkohol unter Kühlung zugegeben. Es fiel ein rein weifses voluminöses Pulver aus. Dieses wurde abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

1. Analyse: 0.5670 g auf 250 ccm.

50 ccm — 44.7 ccm 0.1-n. $KMnO_4$ entspr. 31.5% O_a (theor. 32.87%,
50 „ — 15.96 „ 0.1-n. Säure „ 31.1% Na („ 31.50 „).

2. 0.3146 g auf 250 ccm.

50 ccm — 24.16 ccm 0.1-n. $KMnO_4$ entspr. 30.7% O_a,
5 „ — 8.6 „ 0.1-n. Säure „ 31.5 „ Na.

Das gefundene Molekularverhältnis berechnet sich zu:

$Na : O_a = 1 : 1.46$ (1),
$= 1 : 1.40$ (2),

und zeigt deutlich, dafs hier namentlich bei Substanz (1) die Verbindung $2NaO_2H.H_2O_2$ in ziemlich reiner Form[1] vorlag.

Wenn in präparativer Richtung das angestrebte Ziel, die Darstellung der Verbindung NaO_2H in reinem Zustande auf diesem Wege zu erreichen uns ziemlich mifslungen ist, so geht aber aus W. und P's. sowie aus unseren Versuchen mit grofser Wahrscheinlichkeit die nicht unwichtige Tatsache hervor, dafs reines NaO_2H bei niederen Temperaturen in alkoholischen Lösungen sich im Umwandlungsintervall befindet und zwar so, dafs, wenn es überhaupt ein stabiles Existenzgebiet hat, es nur in solchen alkoholischen Lösungen beständig ist, die relativ sehr hohe Alkoholatkonzentrationen haben. In reinem Alkohol wäre demnach die Verbindung NaO_2H metastabil, während die Verbindung $NaO_2H.{}^1/_2H_2O_2$[2] die stabile wäre. Demnach war zu erwarten, dafs das „Natrylhydrat" von Tafel in absolutem Alkohol auch nicht stabil sei. Es wird sich zu $2NaO_2H.H_2O_2$ umwandeln, wobei ein Teil des Natriums als Alkoholat in Lösung geht:

$$3NaO_2H + C_2H_5OH = 2NaO_2H.H_2O_2 + C_2H_5ONa.$$

Der Versuch bestätigte unsere Erwartungen.

1. 2 g frisch dargestelltes „Natrylhydrat" wurden in einer verschlossenen Flasche mit 100 ccm abs. Alkohol 16 Stunden bei 0° stehen gelassen. Das erhaltene Produkt ergab bei der Analyse:

$33.5\,\%$ Na $29.4\,\%$ O_a Molverhältnis $Na : O_a = 1 : 1.266$.

2. 2 g „Natrylhydrat" mit 100 ccm abs. Alkohol bei $-5°$ 24 Stdn. stehen gelassen:

$32.5\,\%$ Na $29.07\,\%$ O_a Molverhältnis $Na : O_a = 1.00 : 1.290$.

Bei der Beurteilung dieser Versuche ist besonders zu berücksichtigen, dafs alle Verunreinigungen des Natriumperoxyds, namentlich Karbonat, der Darstellungsweise gemäfs, sich in diesen Produkten anreichern und dafs letztere einen ziemlich bedeutenden Wassergehalt (bedingt durch einen Gehalt an NaOH oder kristallwasserhaltigen Verbindungen) haben.

---

[1] Verunreinigungen: Hauptsächlich etwas Wasser, das sich niemals ganz aus diesen Verbindungen entfernen läfst.

[2] Ein Versuch dieser kristallhydroperoxydhaltigen Verbindung in starken Natriumalkoholatlösungen das Kristallhydroperoxyd zu entziehen, mifslang. Die katalytische Zersetzung von H_2O_2 war ziemlich bedeutend.

Trotz dieser nicht zu vermeidenden Übelstände geht jedoch aus den erhaltenen Resultaten eindeutig hervor, dafs das Natrylhydrat sich beim Behandeln mit Alkohol in die Doppelverbindung $2NaO_2H.H_2O_2$ umsetzt, indem eine entsprechende Menge Natrium als Alkoholat in Lösung geht.

Die grofse Neigung des Natriumhydroperoxyds, sich mit Kristallhydroperoxyd zu verbinden, wird auch durch den folgenden Versuch bewiesen. Behandelt man „Natrylhydrat" mit einer ätherischen H_2O_2-Lösung, so nimmt es Kristallhydroperoxyd auf. Angewandt: 1.639 g Natrylhydrat (mit 40.15% Na, 25.7% O_a). Dieses wurde mit 1.494 g H_2O_2 (=1.5 Äquivalente) in 50 ccm Äther gelöst, bei 0° 15 Stunden stehen gelassen (schwache Sauerstoffentwickelung), dann wurde es abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und analysiert:

1.1081 g auf 250 ccm gelöst.

25 ccm verbrauchten 39.55 ccm 0.1-n. $KMnO_4$, 25.55% O_a.
50 „ „ 28.2 „ 0.1-n. Säure, 29.35 „ Na.

Die Berechnung ergibt dann noch 11.25% Verunreinigungen (H_2O, CO_2 und Sonstiges). Da das Natrylhydrat schon 6.95% Verunreinigungen enthielt, die bei der Behandlung mit ätherischem H_2O_2 nicht entfernt werden, so stammt also der gröfsere Teil des H_2O und der Verunreinigungen aus dem Ausgangsmaterial. Selbst wenn man sämtliche Verunreinigungen als H_2O rechnet, was nicht berechtigt ist, da das zur Darstellung des Natrylhydrats verwandte Natriumsuperoxyd stets etwas karbonathaltig ist, so geht doch aus dem Molekularverhältnis $Na : O_a : H_2O = 1.00 : 1.400 : 0.487$ unzweideutig hervor, dafs man es nun mit einem Körper zu tun hat, der der Hauptsache nach aus $2NaOOH.H_2O_2$ besteht. Auch bei bedeutend längerer Einwirkung von viel überschüssiger H_2O_2-Lösung wurde kein wesentlich anderes Molekularverhältnis gefunden. Der H_2O_2-Gehalt sinkt nur etwas, infolge von Zersetzung, während der H_2O-Gehalt dafür ansteigt.

Aus all diesen Versuchen läfst sich folgern, dafs überall da, wo in indifferenten Lösungsmitteln die Bildung von Natriumhydroperoxyd zu erwarten wäre, sich vorzugsweise die kristallhydroperoxydhaltige Verbindung bilden wird.

Das Natriumperoxyd reagiert mit H_2O_2 in ätherischer Lösung im Sinne der Gleichung:

$$Na_2O_2 + H_2O_2 = 2NaO_2H,$$

die der Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf Na_2O_2 ganz analog ist. Aber auch bei dieser Umsetzung bildet sich die Verbindung $2NaO_2H.H_2O_2$.

1.80 g Na_2O_2 (93.3%ig) wurden in einer Lösung von 2.32 g 97.7%igem H_2O_2 in 50 ccm Äther über Nacht bei einer Temperatur von unter 0° stehen gelassen. Es fand eine geringe Gasentwicklung statt. Gefunden 29.6% O_a, 32.94% Na.

$$\text{Molekularverhältnis } Na : O_a : H_2O = 1.000 : 1.296 : 0.219.$$

Zieht man in Rechnung, dafs das angewandte Na_2O_2 nur 93.3%ig war, so folgt:

$$Na : H_2O_2 = 1.000 : 1.390.$$

Der etwas zu hohe Natriumgehalt erklärt sich dadurch, dafs die Substanz noch etwas unverändertes Na_2O_2 einschlofs, das sich durch Umhüllung der Reaktion entzogen hatte.

Auch durch längeres Einwirken von überschüssigem H_2O_2 in ätherischer Lösung werden nicht mehr wie höchstens 2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. Na_2O_2 addiert.

Wenn wir schon durch die vorstehenden Versuche die gegenseitigen Beziehungen zwischen Na_2O_2, NaO_2H und $2NaO_2H.H_2O_2$ festgestellt erachten und unsere Ansicht über die Konstitution dieser Verbindungen bestätigt finden, dafs jene Verbindungen als Derivate des Hydroperoxyds aufzufassen sind und ihnen die Konstitutionsformeln $Na.O_2.Na$, $Na.O_2.H$, $(Na.O_2.H)_2.H_2O_2$ zukommen, so erschien es uns doch noch wünschenswert auf irgend einem einfachen Wege experimentell einwandfrei nachzuweisen, dafs hier Derivate des H_2O_2 vorliegen, in denen die H-Atome des H_2O_2 durch Metall ersetzt sind und dafs das Na-Atom in diesen einwertig ist.

Ist das Natriumhydroperoxyd NaO_2H die dem Natriumhydroxyd homologe Verbindung, so wäre dessen einfachste Synthese gegeben in der Einwirkung von Na-Metall auf H_2O_2, wie die einfachste Synthese der Hydroxyde in der Wechselwirkung von Metall und Wasser besteht.

Durchführbar ist diese Synthese mit H_2O_2 voraussichtlich nur mit solchen Metallen, die schon bei niederen Temperaturen das H-Atom zu substituieren vermögen und keine Neigung haben in höherwertige Valenzstufen überzugehen. So wurden zu diesen Versuchen von den Alkalimetallen Na und K, von den Erdkalimetallen das Ca gewählt.

Was die Ausführung der Versuche anbetrifft, so mufste selbstverständlich die Anwesenheit von Wasser nach Möglichkeit vermieden werden. 100%iges H_2O_2 reagiert nun, wie ja leicht vorauszusehen war, mit den Alkalimetallen Kalium und Natrium mit explosionsartiger Heftigkeit und unter Entwickelung einer intensiv violetten bzw. gelben Feuererscheinung. Bei der hohen Reaktionstemperatur tritt natürlich eine vollständige Zersetzung des Hydroperoxyds ein.

Um die Reaktion zu mäfsigen, wurde das H_2O_2 durch ein indifferentes Lösungsmittel verdünnt. Sehr geeignet hierzu erwies sich der Äther, da er weder mit den Alkalimetallen, noch mit H_2O_2 in der Kälte reagiert. Die absoluten ätherischen H_2O_2-Lösungen wurden durch Eintragen von 100%igem H_2O_2 in kalten absoluten Äther[1] hergestellt. H_2O_2 löst sich in Äther unter ziemlich bedeutender Wärmeentwickelung auf.

Bei der Einwirkung dieser Lösungen auf die Alkalimetalle entstehen unter Wasserstoffentwickelung glatt deren Hydroperoxyde bzw. kristallhydroperoxydhaltige Verbindungen derselben:

$$2Na + 2H.O_2.H = 2Na.O_2H + H_2.$$

Am eingehendsten wurde die Reaktion zwischen Natrium und Hydroperoxyd verfolgt.

Bringt man in die ätherische H_2O_2-Lösung fein geschnittenes oder zu dünnen Scheiben gedrücktes metallisches Natrium, so setzt sofort eine Gasentwickelung ein und das Na überzieht sich mit einer weifsen Kruste. Angewandt wurden 1—5%ige H_2O_2-Lösungen in solcher Menge, dass auf 1 Na etwa 1.5—2 Mol. H_2O_2 kamen. Die vollständige Umsetzung des ganzen Na-Metalles (etwa 1 g) ist bei Zimmertemperatur erst in 3—4 Tagen vollendet.

Das Reaktionsprodukt besteht dann aus einer weifs bis schwach gelblichen, porösen ziemlich harten Masse. Der Äther wurde abgegossen, die Substanz mit wenig absolutem Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure vom Äther befreit.

Die Molekularverhältnisse einiger Substanzen verschiedener Herkunft seien hier wiedergegeben. Der Wassergehalt ist indirekt berechnet:[2]

---

[1] Längere Zeit über Na getrockneter Äther.

[2] Der Wassergehalt wurde berechnet aus

$$\% H_2O = 100 - (a\ NaO_2H + (b - a)\ H_2O_2)$$

1. $Na : O_a : H_2O = 1.00 : 1.395 : 0.285$,
2. $Na : O_a : H_2O = 1.00 : 1.420 : 0.294$,
3. $Na : O_a : H_2O = 1.00 : 1.386 : 0.118$.

Wie aus den Molekularverhältnissen ersichtlich, stimmen die Resultate ungefähr für ein Produkt:

$$2\,NaO_2H.H_2O_2.$$

Bei Substanz 3. waren noch geringe Mengen unveränderten Natriums vorhanden.

Etwas Hydroperoxoyd wird bei diesen Versuchen stets katalytisch zersetzt, die Menge an zersetztem H_2O_2 ist aber von Versuch zu Versuch sehr verschieden.

Angewandt: 3.994 g 96.7 %iges H_2O_2 in 60 ccm Äther; nach 12 Tagen gewogen 6.31 g feste Substanz mit 25.7 % O_a und 36.1 % Na (Substanz enthielt noch etwas metallisches Natrium), im Äther und Waschäther waren nur noch Spuren H_2O_2. Im festen Natriumhydroperoxyd waren:

$$\frac{25.7}{16} \cdot 34.02 = 3.45 \text{ g } H_2O_2$$

$$\text{angewandt } 3.994 \cdot \frac{96.7}{100} = \frac{3.86 \text{ g } H_2O_2}{0.41 \text{ g } H_2O_2 \text{ Verlust}}$$

oder 10.6 % des angewandten H_2O_2.

Ein weiterer Versuch (10 Tage),

angewandt 2.1585 g H_2O, 98.9 %ig = 2.135 g H_2O,
lieferten 2.332 g Substanz mit 32.3 % Na
und 31.1 % O_a, der . . . . . 1.542 g H_2O_2 entspricht,
im Äther waren noch . . . . . 0.4012 g H_2O,
Verlust: 0.1918 g H_2O,

oder 9.0 % des angewandten H_2O_2.

Beim nächsten Versuch betrug die in 30 Stunden zersetzte H_2O-Menge etwa 26.65 % des angewandten H_2O_2.

Um eine genaue Aufklärung über den Gang der Reaktion zu erhalten, wurde versucht das entwickelte Gas zu messen und zu analysieren.

Hierfür wurde der folgende Apparat benutzt. Ein Erlenmeyerkolben von ca. 50 ccm Inhalt wurde mit einem kleinen Tropftrichter

---

wenn a die in 100 g Substanz gefundenen Atome Na, b die gefundenen Atome O_a bedeuten.

und einem ca. 70 cm hohen Gasableitungsrohr versehen. Das Ableitungsrohr, das unten **U**-förmig umgebogen war, mündete in einer Wanne mit Hg. Das Hg wurde mit H_2O überschichtet und über die Öffnung des Abteilungsrohrs ein mit H_2O gefüllter, 1000 ccm fassender, mit Teilung versehener Zylinder gestülpt. Es wurde nun fein zu Blech gedrücktes Na und etwas Äther in den Erlenmeyerkolben gebracht, dieser verschlossen und durch den Tropftrichter evakuiert. Der Äther geriet ins Sieden und das Hg stieg im Abteilungsrohr in die Höhe. Nachdem die Luft hinreichend entfernt war, wurde der Hahn abgedreht, der Vakuumschlauch vom Tropftrichter entfernt und die ätherische H_2O-Lösung in den Tropftrichter eingegossen. Durch Öffnen des Hahnes liefs man die Lösung und den zum Nachspülen benutzten Äther in den Erlenmeyerkolben fliefsen. Nach kurzer Zeit begannen schon die ersten Gasblasen in den Zylinder aufzusteigen. Der Versuch mufste nach 30 Stunden unterbrochen werden. Die Substanz war noch stark metallhaltig.

Angewandt 2.6978 g H_2O_2 98.2 %ig. Gewogen 3.2934 g Substanz.

0.5027 g Substanz (metallfrei) enthielten 30.2 % Na, 28.5 % O_a.
2.7907 g „ (metallhaltig) „ 40.2 „ Na.

Hieraus berechnen sich 13 99 % Na (metallisch) = 0.3903 g und 2.9031 % Na-Hydroperoxyd metallfrei, diese enthalten:

	0.8739 g Na und	0.8246 g O_a
im Äther und Waschäther waren noch		0.0898 g O_a
angewandt 2.645 g H_2O_2 =		1.246 g O_a
		0.332 g Verlust an O_a

Aufgefangen wurden 770 ccm Gas 16.5° und 738 mm, entsprechend 692 ccm bei 0° und 760 mm.

Die Analyse ergab 60.8 % H_2, 31.3 % O_2, 7.9 % N_2, oder **421 ccm H_2, 202 ccm O_2** und Rest Luft; für die 0.8739 g umgesetztes Na berechnen sich . . . . . **427.0 ccm H_2,**
der Verlust von 0.332 g O_a entspricht **230.0** „ **O_2,**

also wurden gefunden . . . 6.7 ccm H_2 zu wenig,
„ „ „ . . . 28.5 „ O_2 „ „

Die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Wert des H_2 ist in Anbetracht der zahlreichen Unsicherheiten der Arbeitsweise und der Analyse als sehr befriedigend zu bezeichnen.

Weniger gut stimmt der gefundene O_2 mit der Berechnung überein (der Verlust beträgt etwa 3.5% des im angewandten H_2O_2 enthaltenen O_a); es ist aber zu berücksichtigen, dafs die Titration des O_a im Natriumperhydrat an und für sich schon leicht etwas zu niedere Werte ergibt; ist metallisches Natrium im Produkt noch enthalten, so läfst sich dieses überdies nicht ohne Verluste an O_a in Wasser lösen. Der Versuch beweist trotzdem, dafs die Reaktion $2Na + 2H.O_2.H = 2Na.O_2.H + H_2$, abgesehen des nebenher stattfindenden katalytischen Zerfalls des H_2O_2, innerhalb unserer Versuchsfehlergrenzen quantitativ verläuft. Damit ist aber bewiesen, dafs im $2NaO_2H.H_2O_2$ das Natriumatom einwertig ist und dafs wir diese Verbindung als ein Natriumhydroperoxyd mit Kristallhydroperoxyd aufzufassen haben. Das „Natrylhydrat" von Tafel ist dann das Natriumhydroperoxyd $Na.O_2.H$.

Für Lösungen von Hydroperoxyd in Natronlauge haben Bredig[1] und Calvert[2] durch physikalisch-chemische Methoden (Verteilungsversuche, Gefrierpunktserniedrigung, Leitfähigkeit, Überführungsversuche usw.) nachgewiesen, dafs sich in diesen Lösungen eine Natriumsalz des Hydroperoxyds bildet, dessen Natriumion einwertig ist. Die Zusammensetzung des Anions (des Hydroperoxylions) konnte nicht absolut sicher bestimmt werden. Bemerkenswert ist aber, dafs auch dort das Verhältnis $Na : O_a = 1 : 1.5$ gefunden wurde.

Die Eigenschaften und die Haltbarkeit dieser verschiedenen Natriumhydroperoxyde ist für alle Präparate verschiedenster Herkunft sehr ähnlich. Im Gegensatz zu Natriumperoxyd verlieren sie alle schon bei gewöhnlicher Temperatur aktiven Sauerstoff. Je reiner (wasserfreier) die Produkte sind, desto beständiger sind sie. Das NaO_2H („Natrylhydrat") ist weniger beständig als die kristallhydroperoxydhaltige Verbindung $2NaO_2H.H_2O_2$, von der sich die aus Na und ätherischem H_2O_2 erhaltenen Produkte durch relativ gute Haltbarkeit auszeichnen. Nach 4 Wochen findet man einen Rückgang des Gehaltes an aktivem Sauerstoff von etwa 1%.

Alle Präparate werden beim Lagern etwas gelb. Rasch erfolgt die Gelbfärbung beim Erhitzen. Die Natriumhydroperoxyde sind sehr hygroskopisch und ziehen CO_2 von der Luft an.

Die wesentlichsten Eigenschaften stimmen also mit denen von Tafel für das „Natrylhydrat" angegebenen überein.

---

[1] *Z. f. Elektrochem.* 7 (1901), 622.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 513.

NaOH und H_2O_2.

Zur Ergänzung unserer Untersuchungen über die Natriumhydroperoxyde haben wir noch einige Versuche über das Verhalten von festen NaOH gegen ätherische H_2O_2-Lösungen ähnlicher Konzentrationen wie die zu den vorhergehenden Versuchen benutzten ausgeführt.

1. 1.16 g NaOH fein gepulvert wurden mit einer Lösung von 1.106 g H_2O_2 (92.8%ig) in 30 ccm Äther bei ca. 0° einen Tag stehen gelassen.

Das gebildete Produkt hatte ein Molverhältnis von

$$NaOH : H_2O_2 : H_2O = 1.00 : 0.65 : 0.05.$$

2. Ein zweiter Versuch ergab bei Anwendung von 1.07 g NaOH, 2.034 g H_2O (92.8%ig), 50 ccm Äther, 2 Tage gestanden, ein Molverhältnis

$$NaOH : H_2O_2 : H_2O = 1.00 : 1.15 : 0.30.$$

3. 1.81 g NaOH, 1.50 g H_2O_2 (98.8%ig), 40 ccm Äther, 1 Tag gestanden, Molverhältnis der erhaltenen Substanz:

$$NaOH : H_2O_2 : H_2O = 1.00 : 0.75 : 0.16.$$

Das NaOH addiert Hydroperoxyd, über die Natur der entstandenen Verbindung kann Sicheres vorläufig nicht ausgesagt werden. Bemerkenswert ist, dafs alles OH (als solches oder bei doppelter Umsetzung als H_2O) in der gebildeten Substanz bleibt.

$2CH_3COONa.H_2O_2$.

Tafel hat sowohl aus Na_2O_2[1] wie auch aus „Natrylhydrat“[2] und alkoholischer Essigsäure ein aktiven Sauerstoff enthaltendes Natriumacetat erhalten, dem er die Formel:

$$CH_3CO.ONa.CH_3CO.ONaO.H_2O$$

erteilt und das eine ziemliche Rolle bei seinen Ableitungen zum Nachweis der Konstitution des „Natrylhydrats“ spielt.

Auf Grund unserer Auschauungen über diesen Gegenstand und auf Grund unserer Versuche können wir in der fraglichen Verbindung

[1] *Ber.* **27** (1894), 823.
[2] *Ber.* **27** (1894), 2301.

nur ein Kristallhydroperoxyd enthaltendes Natriumacetat erblicken, dem die Formel

$$2\,CH_3COONa.H_2O_2$$

zukommt und wahrscheinlich mit dem von WILLSTÄTTER[1] aus wässerigen Lösungen von H_2O_2 und Natriumacetat erhaltenen identisch ist.

Wir haben das Salz nach zwei Methoden dargestellt, einmal nach TAFELS Vorschrift und zweitens aus Natriumalkoholat durch Zumischen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol CH_3COOH + $^1/_2$ Mol H_2O (auf das angewandte Na berechnet).

Aus der Mischung beider Lösungen scheiden sich nach kurzer Zeit Kristallschuppen aus, die schon rein äufserlich der nach TAFELS Vorschrift dargestellten Verbindung vollständig gleichen.

Die Analysen der beiden Proben sind in der kleinen Tabelle mit TAFELS und WILLSTÄTTERS Angaben zusammengestellt.

	CH_3COONa	O_a	H_2O_2	Molverhältnis $CH_3COONa:H_2O_2$
ber. für $2\,CH_3COONa.H_2O_2$	82.85 %		17.18 %	
dargestellt nach TAFEL	82.25	7.91 %[2]	16.81	1 : 0.490
dargestellt nach der zweiten Methode	83.6	7.61[2]	16.17	1 : 0.468
Analyse von TAFEL	82.8	6.9[3]		
Analyse von WILLSTÄTTER			19 u. 22 %	

Unsere Substanzen gaben niemals Reaktionen, die einer Peressigsäure zukommen sollten.

Kalium und H_2O_2.

Auch das Kaliummetall wirkt auf Hydroperoxyd in ätherischer Lösung ein unter Entwickelung von Wasserstoff. Die Reaktion verläuft viel rascher und heftiger als beim Natrium. Um eine zu grofse Erwärmung und eine katalytische Zersetzung möglichst zu verhüten, wurde mit Eis oder Kältemischung gekühlt. Das Reaktionsprodukt ist eine lockere weifse Masse, die sich vom event. noch vorhandenen Metall sehr leicht abtrennen läfst. Sie ist viel hygroskopischer als die Na-Verbindung und löst sich in Eiswasser rasch

[1] *Ber.* **36** (1903), 1829.

[2] Mit 0.1-norm. $KMnO_4$-Lösung titriert.

[3] Gasanalytisch bestimmt.

ohne nennenswerte Gasentwickelung auf. Zwei Proben aus zwei verschiedenen Versuchen ergaben bei der Analyse:

			Molekularverhältnis:
1.	31.4% K,	30.8% O_a,	$K : O_a : H_2O = 1.00 : 2.40 : 0.270$,
2.	32.2 „ K,	29.95 „ O_a,	$K : O_a : H_2O = 1.00 : 2.23 : 0.338$,

wenn wir zur Berechnung der Molekularverhältnisse dieselben Annahmen machen, wie bei den Natriumverbindungen.

Die erhaltene Verbindung nähert sich in ihrer Zusammensetzung der Formel:

$$KO_2H.1.5\,H_2O_2.$$

Um auch beim Kalium über den quantitativen Verlauf der Reaktion etwas zu erfahren, wurden ähnliche Versuche wie beim Natrium ausgeführt. Hier tritt aber ein Moment sehr störend auf, das beim Na nicht vorhanden ist. Das entstehende Kaliumhydroperoxyd geht freiwillig in einen gelben Körper über, der sich nicht mehr in Wasser ohne O_2-Entwickelung lösen läfst. So entstehen immer kleine Sauerstoffverluste bei der Analyse. Um daher das feste K-hydroperoxyd nicht lange stehen zu lassen, wurde auf eine Trennung vom Äther verzichtet und nur der im Äther und in der festen Substanz noch vorhandene O_a zusammen bestimmt.

I. Angewandt 0.930 g K, (entsprechen 266.5 ccm H_2).
„ 2.2097 g H_2O_2 98.2%ig = 2.1698 g H_2O_2
wiedergefunden: 0.682 g H_2O_2
zersetzt: 1.4878 g H_2O_2 = 490.3 ccm O_2

Gef.: 607 ccm Gas (0° 760 mm) mit 29.4% H_2, 64.2% O_2, 6.4% Luft,
oder 178.5 ccm H_2, 389.7 ccm O_2,
demnach Verlust: 88.0 „ H_2, 100.6 „ O_2.

II. Angewandt 0.870 g K, (entsprechen 249.3 ccm H_2).
„ 1.6171 g H_2O_2 98.2%ig = 1.5880 g H_2O_2
wiedergefunden: 0.9543 g H_2O_2
zersetzt: 0.6337 g H_2O_2 = 208.8 ccm O_2

Gef.: 320 ccm Gas (0° 760 mm) mit 50.9% H_2, 34.86% O_2, 14.24% Luft,
oder 162.9 ccm H_2, 111.6 ccm O_2,
demnach Verlust: 86.4 „ H_2, 97.2 „ O_2.

Die Versuchsdauer betrug etwa 8 Stunden. Zur Erklärung dieser hohen Verluste an H_2 und O_2 nehmen wir an, dafs der

Sauerstoff (oder das H_2O_2) das K-Metall oxydiert, die gebildeten Oxyde oder Hydroxyde setzen sich dann mit dem noch vorhandenen H_2O_2 um. Dafs beim Kalium bedeutend gröfsere Mengen H_2O_2 katalytisch[1] gespalten werden als beim Na, dürfte eine Erklärung in der Beobachtung finden, dafs gelb gewordenes K-hydroperoxyd in eine ätherische H_2O_2-Lösung gebracht unter O_2-Entwickelung wieder ganz weifs wird. Zu Beginn der Versuche verläuft die Hauptreakton $2K + 2H_2O_2 = 2K.O_2.H + H_2$ sehr rasch, da der Zutritt des H_2O_2 zum Metall durch die K-hydroperoxydkrusten noch nicht erschwert ist, die katalytische Zersetzung des H_2O_2 erreicht nur sehr kleine Beträge wie dies der folgende Versuch beweist, der bei -10^0 durchgeführt nach 2 Stunden unterbrochen wurde.

III. Angewandt 2.747 g H_2O_2 97.7%ig.
gesammelt 150 ccm Gas, 19^0 757 mm = 136.5 ccm, 0^0 760 mm,
die Gasanalyse ergab 81.5% H_2, 4.66% O_2, 13.84% N_2
oder 1.2% O_2 und 17.30% Luft.

Die Analyse des entstandenen und vom Metall abgelösten K-hydroperoxyds ist unter 2. angegeben.

Unser K-hydroperoxyd hat, wie schon erwähnt, die Eigenschaft beim Liegen gelb zu werden, wie dies SCHÖNE[2] schon für ein von ihm dargestelltes K-hydroperoxyd $K_2O_2.2H_2O_2$ beobachtet hat. Der gelbe Körper soll Kaliumtetroxyd enthalten Ein intensiv gelb gewordenes Produkt (löste sich unter starker O_2-Entwickelung in Wasser) und ergab bei der Analyse 18.2% O_a, 40.65% K oder ein Molverhältnis von 1 K : 1.095 O_a.

Ein Kaliumhydroperoxyd läfst sich analog wie das des Natriums in alkoholischer Lösung aus KOH und H_2O_2 darstellen.

Gleiche Teile von kalten Lösungen von KOH und H_2O_2 in absolutem Alkohol wurden gemischt. Es trat milchweise Trübung ein und nach Verlauf von einigen Stunden kristallisierte in feinen Nadeln eine weifse Substanz aus. Diese wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Beim Trocknen im Vakuumexsikkator trat immer schwach gelbliche Färbung ein, infolge der Bildung von gelbem K_2O_4. Deshalb entwickelte auch die Substanz beim Lösen in Eiswasser je nach

---

[1] Siehe SCHÖNE, *Lieb. Ann.* **193** (1878), 289.
[2] *Lieb. Ann.* **193** (1878), 276.

der Intensität der Gelbfärbung gröfsere oder geringere Mengen von Sauerstoff.

Die Analysen dreier verschiedener Versuche ergaben:

			Molverhältnis:
1.	25.1 % O_a	44.1 % K	$K : O_a = 1 : 1.392$
2.	25.03 „ O_a	43.5 „ K	$= 1 : 1.410$
3.	25.4 „ O_a	44.05 „ K	$= 1 : 1.412$
ber.	26.94 „ O_a	43.95 „ K	für $2KO_2H.H_2O_2$.

Der Verbindung kommt also zweifellos die Formel $\mathbf{2KO_2H.H_2O_2}$ wie der analogen Na-Verbindung zu. Sie ist der Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach identisch mit der von SCHÖNE[1] durch Eindampfen bis zur Trockne aus stark H_2O_2-haltigen KOH-Lösungen der Masse erhaltenen Verbindung $K_2H_4O_6$.

Unsere Substanz färbt sich bei gelindem Erwärmen unter ziemlich bedeutender Temperaturerhöhung und O-Entwickelung intensiv zitronengelb. Die aus K-Metall und H_2O_2 erhaltene Verbindung ist kristallhydroperoxydreicher als die vorliegende. In ihren Eigenschaften sind sie aber ganz analog.

Calcium und H_2O_2.

Das Calcium verhält sich gegen ätherische Wasserstoffperoxydlösungen wesentlich anders als Kalium und Natrium. Übergiefst man Calciumspäne mit einer Lösung von 100%igem H_2O_2 in absolutem Äther, so erfolgt zunächst gar keine Reaktion und selbst durch Erwärmen bis zum Siedepunkt des Äthers kann die Reaktion nicht in Gang gebracht werden. Es tritt anfangs nur schwache Gasentwickelung ein, die wahrscheinlich auf einem katalytischen Zerfall des H_2O_2 beruht. Erst wenn eine gewisse Menge Wasser gebildet ist, beginnt eine ziemlich heftige Gasentwickelung, die von einer bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet ist. Das Gas besteht dann im wesentlichen aus Wasserstoff, so dafs es nicht mehr oder nur noch ganz schwach explodiert. Das Calcium zerfällt bei dieser Reaktion zu einem lockeren schmutzig weifsen Pulver.

Bei Ausführung der quantitativen Versuche wurde nur hochprozentiges H_2O_2 angewandt, da es nach den Ergebnissen der Vorversuche keinen Zweck hatte nahe 100%iges zu verwenden. Bei Eintritt der heftigen Gasentwickelung wurde gekühlt. Als Beispiel

[1] l. c.

sei ein Versuch angeführt. Nach Beendigung der Gasentwickelung wurde die feste Substanz vom Äther getrennt und gesammelt. Im Äther waren nur noch Spuren H_2O.

Angewandt: 1.0705 g Ca, (entsprech. 598.4 ccm H_2).
„ 1.844 g H_2O_2 92.8%ig = 1.7112 g H_2O_2
wiedergefunden: 0.6727 g H_2O_2
zersetzt: 1.0385 g H_2O_2 = 342.3 ccm O_2

gef.: 870 ccm Gas, 17.5° 762 mm, mit 58.2% H_2, 33.2 O_2, 8.6% Luft,
oder 467.9 ccm H_2, 266.9 ccm O_2,
demnach Verlust: 130.2 „ H_2, 75.4 „ O_2.

Andere Versuche gaben keine besseren Resultate. Versucht wurde auch die Anwendung äquimolekularer Mischungen von H_2O_2 und H_2O aber ohne besseren Erfolg. Die bedeutenden Verluste an H_2 und O_2 möchten wir auch hier auf einen Oxydationsvorgang zurückführen. Auch der katalytische Zerfall des H_2O_2 war immer ein ziemlich beträchtlicher. Wahrscheinlich ist diese katalytische Zersetzung teilweise auf geringe Verunreinigungen im metallischen Calcium (Fe, Si usw.) zurückzuführen, teilweise im Verlauf der Reaktion selbst begründet.

Die Analyse des Reaktionsproduktes wurde wie folgt ausgeführt:

1. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durch Lösen in verd. H_2SO_4 oder HCl und Titration mit 0.1-n. Perm.

2. Die Bestimmung des Calciums durch Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon und Titration des Oxalats mit Perm. in schwefelsaurer Lösung.

3. Die Bestimmung des Wassers durch Glühen im Kohlensäurestrom und Auffangen des H_2O im Chlorcalciumröhrchen.

Die Analysenresultate einiger auf dieselbe Weise erhaltenen Substanzen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Substanz 5 ist aus CaH_2 und H_2O_2 erhalten.

	Gefunden:			Berechnet H_2O aus	Molverhältnis
	Ca	O_a	H_2O	$100 - CaO - O_a$	Ca : O_a : H_2O
1	51.5%	15.23%	14.2%	12.71%[1]	(1.285) : 0.952 : 0.788
2		19.0			
3	50.3	18.65		11.07	1.255 : 1.166 : 0.614
4		15.2			
5	50.0	17.3		12.74	1.247 : 1.081 : 0.707

[1] Die Substanz dürfte noch etwas metallhaltig gewesen sein.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist keine der Substanzen einheitlich zusammengesetzt. Es liegt ein Gemenge vor von Calciumperoxyd CaO_2, Calciumperoxydhydrat $\left(Ca\begin{matrix}OH\\OOH?\end{matrix}\right)$ und Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$. Die Anwesenheit von CaO ist so gut wie ausgeschlossen. Fein gepulvertes CaO nimmt aus H_2O-haltigem Äther (die Konzentration an H_2O wurde entsprechend der bei den obigen Versuchen vorhandenen gewählt) innerhalb der Versuchszeit glatt 1 Mol H_2O auf. Die Produkte sind sehr hygroskopisch.

Sehr bemerkenswert ist die aus den Analysenzahlen sich ergebende Bildung von Calciumperoxyd. Aus dieser Tatsache Schlufsfolgerungen ziehen zu wollen dürfte verfrüht sein, bis nicht die schon bekannten Erdalkaliperoxydhydrate näher auf ihre Konstitution untersucht sind.

100%iges H_2O_2 ist gegen reines Ca-Metall (Drehspäne) ziemlich unempfindlich. Gegen Magnesiumpulver ist es noch indifferenter. Es verträgt sogar schwaches Erhitzen. Thalliummetall zersetzt das konzentrierte H_2O_2 sehr energisch, wobei sich braune Thalliumoxyde bilden.

Persäuren und Säureperoxyde.

Nur wenig ist die Durchführung von Synthesen von Persäuren und Säureperoxyden mittels 100%igem Hydroperoxyd versucht worden. Ahrle[1] hat als erster versucht Carosche Säure H_2SO_5 aus SO_3 und reinem H_2O_2 darzustellen. Seine Versuche waren von Erfolg gekrönt. Es gelang ihm aber nicht die Säure in gröfseren Mengen und in ganz reinem Zustande zu erhalten. Später hat er beobachtet, dafs bei seinen Synthesen sich auch Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ bildet, namentlich dann wenn überschüssiges SO_3 vorhanden war.

Diese Methode der Addition von H_2O_2 an Säureanhydride ist dann von Schmidlin und Massini[2] und von uns[3] gleichzeitig zur Darstellung von Perphosphorsäuren angewandt worden. Den von Schmidlin und Massini veröffentlichten Beobachtungen haben wir vorläufig nichts Neues hinzuzufügen. Dagegen gelang uns der Nachweis der Bildung einer

---

[1] Diss., Darmstadt 1908, S. 58; *Journ. prakt. Chem.* **79** (1909), 152; *Zeitschr. angew. Chem.* **22** (1909), 1713.

[2] *Ber.* **43** (1910), 1162.

[3] *Ber.* **43** (1910), 1880.

Persalpetersäure

aus N_2O_5 und reinem H_2O_2, die SCHMIDLIN und MASSINI[1] nicht erhalten haben.

Stickstoffpentoxyd wurde in dem von GUNTZ und MARTIN[2] beschriebenen Apparat aus Phosphorpentoxyd und Salpetersäure dargestellt. Das so erhaltene N_2O_5 wurde in gut mit Kältemischung gekühltes Hydroperoxyd eingetragen. Hierbei erfolgte unter Zischen eine sehr lebhafte Reaktion. Nach beendigtem Eintragen wurde die entstandene farblose Flüssigkeit näher untersucht. Sie zeigte einen eigentümlichen stechenden an Chlorkalk erinnernden Geruch, der mit dem der Peressigsäure eine gewisse Ähnlichkeit hat.

Die wässerige Lösung der Flüssigkeit zeigt die spezifischen Persäurereaktionen, wie Bildung von Nitrosobenzol aus Anilin und momentane Ausscheidung von Jod und Brom aus Jod und Bromkaliumlösung.

Es war also Bildung von Persalpetersäure erfolgt, vielleicht nach folgender Gleichung:

$$N_2O_5 + H_2O_2 = HNO_3 + O_2.N.O_2H.$$

Vielleicht entsteht auch eine der Überschwefelsäure analoge Übersalpetersäure, wenigstens wird dies durch die Reaktion mit Anilinwasser wahrscheinlich gemacht. In neutraler Lösung entsteht neben Nitrosobenzol eine orangebraune, Fällung in schwefelsaurer Lösung eine schwarze. Die Zusammensetzung einer solchen Übersalpetersäure ist vorläufig nicht bestimmbar.

Eine nähere Untersuchung der Per- und Übersalpetersäure war infolge ihrer Eigenschaften nicht möglich. Bei einem Versuche, bei dem N_2O_5 in gefrorenes H_2O_2 einsublimiert wurde, trat gegen Ende des Einsublimierens Verpuffung unter vollständiger Zersetzung ein. Bei einem anderen Versuch trat, als ein rundgeschmolzener Glasstab in die Reaktionsmasse getaucht wurde, ebenfalls Verpuffung ein, obgleich mit Kältemischung gekühlt wurde. Beim Herausnehmen der Reaktionsmasse aus der Kältemischung tritt fast stets Sauerstoffentwickelung ein, die unter Selbsterhitzung sehr heftig werden kann.

In verdünnter wässeriger Lösung erleidet die Persalpetersäure zum Unterschied von dem der Sulfomonopersäure und der Perphosphorsäure eine ziemlich schnelle Hydrolyse in H_2O_2 und HNO_3.

[1] l. c. S. 1170.

[2] *Bull. soc. chim.* [4] **5** (1909), 1004; *Chem. Centrbl.* **1910** I, 87.

Dies ist deutlich an dem Verhalten zu schwefelsaurer Permanganatlösung zu erkennen. Solange überschüssiges H_2O_2 vorhanden ist, tritt bis zur Entfernung desselben momentane Entfärbung des Permanganats ein. Von nun ab erfolgt noch ein weiterer nur noch langsam verlaufender Verbrauch an Permanganat. Läfst man jedoch die Lösung einige Zeit stehen, so haben sich wieder gröfsere Mengen H_2O_2 durch Hydrolyse gebildet und es tritt wieder momentane Entfärbung mehrerer Kubikzentimeter Permanganatlösung ein. Diese Eigenschaft der Persalpetersäure macht eine genaue Bestimmung der Persäure neben H_2O_2 nach der Methode v. Baeyer so gut wie unmöglich.

Eine Mischung von reiner Salpetersäure und H_2O_2, derselben Konzentration an O_a wie unsere Mischungen von $H_2O_2 + N_2O_5$, entsprechende Zeit stehen gelassen, zeigen nicht die einer Persalpetersäure (resp. Übersalpersäure) zugeschriebenen Reaktionen. Die Abscheidung von Jod tritt auch bei diesen Lösungen ein, doch erfolgt sie nicht momentan.

In welcher Beziehung die Persalpetersäure zu der von Raschig[1] aus salpetriger Säure und Hydroperoxyd erhaltenen Persäure steht, ist noch nicht entschieden.

Sulfomonopersäure und Überschwefelsäure.

In einer kurzen vorläufigen Mitteilung[2] haben wir gezeigt, dafs gewisse Säurechloride die Fähigkeit haben mit reinem H_2O_2 zu reagieren. Bei Ersatz eines H-Atoms des H_2O_2 durch Säureradikal bilden sich Persäuren oder wenn 2 Mol. Säurechlorid mit 1 Mol. H_2O_2 reagieren, so entstehen die entsprechenden Säureperoxyde nach den allgemeinen Gleichungen:

$$1.\quad \overset{O}{R}Cl + HO_2H = \overset{O}{R}O_2H + HCl,$$

$$2.\quad \overset{O}{R}Cl + HO_2H + \overset{O}{R}Cl = OR.O_2.RO + 2HCl.$$

Mit mehreren organischen Säurechloriden, die mit Wasser nur langsam reagieren können, wie bekannt, in wässeriger Lösung mit H_2O_2 oder mit den Peroxyden (Na_2O_2) oder Peroxydhydraten Säureperoxyde dargestellt werden. Es gelang aber nicht auf diesem

[1] *Ber.* **40** (1907), 4585; s. a. Schmidlin und Massini l. c.

[2] *Ber.* **43** (1910), 1880.

Wege die Persäuren selbst direkt zu erhalten. Wir haben nun gerade die Säurehalogenide verwendet, die mit Wasser stark reagieren und nach den Versuchsbedingungen werden sowohl Säureperoxyd als auch Persäuren direkt erhalten. Wir haben nach dem angedeuteten Verfahren, wie wir schon kurz berichtet haben, sowohl die Carosche Säure als auch die Überschwefelsäure in reinem Zustande darstellen können.

Sulfomonopersäure.

Die Arbeitsweise ist eine höchst einfache. Zur Darstellung der Caroschen Säure nimmt man auf 1 Mol. Chlorsulfonsäure ein wenig mehr als die theoretische Menge H_2O_2 und läfst dieses allmählich in die mit Kältemischung gekühlte Chlorsulfonsäure einfliefsen. Die HCl-Entwickelung setzt sofort ein. Die Reaktionswärme ist nicht sehr bedeutend. Ist alles H_2O_2 eingetragen, so saugt man an der Pumpe die gelöste und die sich noch entwickelnde HCl ab. Oxydation der HCl zu Chlor tritt bei richtig geleiteter Darstellung kaum ein, bei längerer Einwirkung der Caroschen Säure auf HCl wird dieses zu Chlor,[1] vielleicht sogar zu Chloroxyden oxydiert. Beim Stehen kristallisiert die Reaktionsmasse manchmal freiwillig, immer aber durch Impfen oder starker Abkühlung. Nach einigen Stunden (etwa 12 Stunden) wurden die Kristalle von der Mutterlauge abgeschleudert. Man kann beliebige Mengen Caroscher Säure auf einmal nach diesem Verfahren darstellen. Wesentlich für ein gutes Gelingen ist die Reinheit der verwendeten Chlorsulfonsäure, ein gröfserer Gehalt an Pyrosulfurylchlorid kann recht störend werden. Dagegen wird die Ausbeute an festen Kristallen nur ganz unwesentlich vermindert wenn man statt reinem ein hochkonzentriertes H_2O_2, das noch einige Prozent H_2O enthält, nimmt. Ganz harmlos ist die Carosche Säure nicht. Besonders dann, wenn sie in gröfseren Mengen vorliegt kann eine lokale Erwärmung, etwa durch Zufügen von Wasser, explosionsartige Zersetzung hervorrufen.

Die Ausbeuten an kristallisierter abgeschleudeter Säure sind sehr befriedigende, man erreicht leicht 50—70% und mehr. Aus den Mutterlaugen läfst sich durch stärkeres Kühlen noch etwas der festen Säure gewinnen. Die Reinheit der so gewonnenen Säure hängt im wesentlichen nur von der Güte des Ausschleuderns ab. So haben wir verschiedentlich mit unserer kleinen Zentrifuge Produkte gewonnen, die bei der Analyse ergaben:

[1] Wedekind, *Ber.* **35** (1902), 2267.

0.1 % H_2O_2	93.6 % H_2SO_5	Spuren Cl	etwas $H_2S_2O_8$
? „ H_2O_2	96.6 „ H_2SO_5	„ Cl	„ $H_2S_2O_8$

Die Analysen wurden nach v. BAEYER[1] ausgeführt. H_2O_2 mit Permanganat titriert, aus der mit JK versetzten Lösung scheidet die Persäure momentan quantitativ J aus, das Säureperoxyd scheidet das J in stark salzsaurer Lösung nach 24 Stunden aus (die in einem blinden Versuch ausgeschiedene J-Menge ist hierbei in Abzug zu bringen).

Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat titriert. Diese Methode der Analyse ist sehr bequem und liefert recht zuverlässige Werte, wenn man in der Kälte arbeitet und H_2O_2 und H_2SO_5 möglichst rasch titriert.

Wesentlich ist dabei, dafs sich die kristallisierte H_2SO_5 in kleinen Mengen ohne nennenswerte Sauerstoffentwickelung oder Hydrolyse in Eiswasser[2] bei vorsichtigem Arbeiten lösen läfst.

Die CAROsche Säure kristallisiert ganz ausgezeichnet, oft in zentimeterlangen Kristallen. Sie ist natürlich hygroskopisch wie konzentrierte Schwefelsäure. In gröfseren Mengen in Wasser gelöst hydrolysiert sie sich zu H_2O_2 und H_2SO_4, besonders dann, wenn beim Lösen starke lokale Erwärmung eintritt. Sie schmilzt bei etwa 45° unter schwacher Zersetzung. Rohe H_2SO_5 kann durch sehr vorsichtiges Umschmelzen und erneutes Abschleudern gereinigt werden.

Die CAROsche Säure ist nicht unbeschränkt haltbar, ihre Lebensdauer hängt hauptsächlich von ihrer Reinheit ab. Je reiner desto haltbarer ist sie. Selbstverständlich verläuft die Zersetzung bei niederen Temperaturen bedeutend langsamer als bei höheren. Bei der Zersetzung bildet sich Ozon in ziemlich grofsen Mengen.

Anfangs, wenn die Säure noch sehr rein ist, zersetzt sie sich sehr langsam, dann aber immer rascher, ist sie etwa 80 %ig geworden, so geht die weitere Zersetzung sehr rasch vor sich.

Wir haben Proben von CAROscher Säure dargestellt, die nach 4 Wochen noch etwa 90 % H_2SO_5 enthielten. CAROsche Säure ist löslich in Alkohol und in Äther. Ihre chemischen Eigenschaften in verdünnten wässerigen Lösungen sind schon verschiedentlich beschrieben worden, die von AHRLE für die konzentrierte Säure angegebenen Eigenschaften konnten im wesentlichen bestätigt werden.

[1] *Ber.* **34** (1901), 854.

[2] Die Anwendung stark gekühlter 10—30 %iger H_2SO_4 bietet keine Vorteile.

Nur ist sie gegen Platin blank oder auch fein verteilt lange nicht so empfindlich als es AHRLE[1] angibt. Die meisten organischen Stoffe werden sehr heftig angegriffen, sie verpufft mit Anilin, Benzol, Nitrobenzol, Phenol usw.

Reines Paraffin wird in der Kälte kaum verändert. Sie löst sich in Eisessig und Essigsäureanhydrid. Dabei tritt nach kurzer Zeit ein stechender Geruch nach Peressigsäure[2] auf.

Die CAROsche Säure ist als eine starke einbasische Säure aufzufassen. In wässeriger Lösung dissoziiert sie in zwei Ionen, u. z. fast vollständig wie es die folgende Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung ergibt.

1.5164 g H_2SO_5 wurden auf 100 ccm gelöst. Die Analyse der Lösung ergab:

H_2SO_5	12.75 g in 1000 ccm
$H_2S_2O_8$	0.753 g
H_2SO_4	1.59 g
H_2O_2	0.288 g

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung (Mittel von 6 Beobachtungen) **0.552°**. Von diesem Werte sind abzuziehen bei Annahme vollständiger Dissoziation für H_2SO_4 und $H_2S_2O_8$:

0.089	für	H_2SO_4,
0.021	„	$H_2S_2O_8$,
0.016	„	H_2O_2,
bleiben 0.426		Erniedrigung erzeugt durch die H_2SO_5.

Daraus berechnet sich ein scheinbares Molekulargewicht von 55, während $^1/_2 H_2SO_5 = 57$ ist.

Versuche zur Darstellung von Salzen der Sulfomonopersäure.

Wir haben eine ganze Reihe von Methoden versucht um von unserer kristallisierten Säure ausgehend zu reinen Salzen der CAROschen Säure zu gelangen. Der Erfolg war vorläufig kein besonders günstiger. Das Wichtigste über die Versuche selbst sei dennoch mitgeteilt.

1. Ammonkarbonat wurde mit wenig Wasser versetzt und unter Kühlung kristallisierte H_2SO_5 bis zur Neutralisation eingetragen. Die so erhaltene, gegen Lackmus neutrale, konzentrierte Lösung

[1] l. c.

[2] v. BAEYER, *Ber.* **33** (1900), 2483.

von sulfomonopersaurem Ammon wurde im Vakuumexsikkator über konzentrierter H_2SO_4 eingedunstet. Hierbei fand eine beständige langsame O-Entwickelung statt. Es resultierte schliefslich eine Kristallmasse, die im besten Falle ca. 53 % NH_4HSO_5 neben NH_4HSO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ enthielt.

2. Eine gewogene Menge Sulfomonopersäure wurde in gut gekühltem Äther gelöst, etwas Alkohol zugegeben und die berechnete Menge alkoholisches Kali zulaufen gelassen. Es schied sich ein amorpher flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Der Niederschlag zeigte schwache Gasentwickelung. Es wurde ein Gehalt von 53.7 % $KHSO_5$ titriert.

3. Mit den halogenwasserstoffsauren Salzen entwickelt die Sulfomonopersäure Halogenwasserstoff:

$$NH_4F + H_2SO_5 = NH_4HSO_5 + HF,$$
$$NH_4Cl + H_2SO_5 = NH_4HSO_5 + HCl.$$

Da jedoch hierbei immer eine teilweise Zersetzung der Sulfomonopersäure stattfindet, so ist das hierbei entstehende Salz stark durch Sulfat verunreinigt.

4. Chlorsulfonsaures Kalium[1] und H_2O_2 reagieren nach folgender Gleichung:

$$ClSO_2OK + H_2O_2 = HCl + S{\equiv}O_2 \begin{matrix} OK \\ OOH \end{matrix}.$$

Um eine glatte Umsetzung im Sinne der Gleichung zu ermöglichen mufs jedoch ein Überschufs an H_2O_2 angewandt werden. Auf diese Weise erhält man eine sirupartige Lösung, die grofse Mengen Carosches Salz enthält, aus der sich dieses jedoch nicht isolieren läfst.

5. Gibt man eine absolute ätherische Lösung von einem Amin zu einer Lösung von Sulfomonopersäure in absoluten Äther, so fällt ein weifses Salz des betreffenden Amins aus. Die Salze verfärben sich alle in kurzer Zeit, namentlich wenn sie feucht werden, und werden schliefslich schwarz. Das Anilinsalz der Caroschen Säure wurde auf diese Weise in ziemlich reiner Form gewonnen. Das weifse Salz wird an der Luft allmählich grün und dann im Verlauf von einigen Stunden schwarz unter Anilinschwarzbildung. Erhitzt man das Salz, so brennt es rasch ab unter Hinterlassung einer

[1] Badische Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. 146690. *Chem. Centrbl.* 1904 I, 65.

porösen schwammigen Kohle. Beim Lösen im Wasser tritt Geruch nach Nitrosobenzol auf. Zur Analyse wurde das Salz in angesäuerter Jodkaliumlösung gelöst und das ausgeschiedene Jod titriert. Hierbei wird zweifellos etwas zu wenig gefunden, da ein Teil der Caroschen Säure zur Oxydation von Anilin zu Nitrosobenzol verbraucht wird. Die Analyse ergab:

1. 0.2095 g verbrauchten 17.9 ccm 0.1-norm. Thiosulfat, 88.7 % $C_6H_5NH_2.H_2SO_5$;
2. 0.2678 g ergaben 0.3027 g $BaSO_4$, 15.53 % S,

während sich 15.46 % S berechnen.

Aus der Analyse geht also hervor, dafs das Salz zum mindesten einen Gehalt von 88.7 % sulfomonopersaurem Anilin hatte und sich von einer einbasischen Sulfomonopersäure ableitet.

Fluorsulfonsäure und H_2O_2.

Fluorsulfonsäure reagiert gerade so wie Chlorsulfonsäure mit H_2O_2 unter Bildung von Caroscher Säure resp. Überschwefelsäure. Die Anwendung von Fluorsulfonsäure hätte gegenüber der Chlorsulfonsäure den Vorteil, dafs absolut keine Oxydation der sich entwickelnden Halogenwasserstoffsäure[1] eintreten kann; lästig ist aber die HFl, die das Arbeiten in Pt-Gefäfsen nötig macht.

Ein Versuch, der ausgeführt wurde um qualitativ den analogen Reaktionsverlauf zwischen H_2O_2 und Fluorsulfonsäure wie zwischen H_2O_2 und Chlorsulfonsäure nachzuweisen, ergab uns ein Produkt, das 74.5 % H_2SO_5 neben $H_2S_2O_8$, HSO_3Fl und HFl enthielt.

Überschwefelsäure.

Ganz so wie die Darstellung der Caroschen Säure verläuft die der Überschwefelsäure. In 2 Mol gekühlte Chlorsulfonsäure läfst man 1 Mol reines H_2O_2 langsam einfliefsen. Während bei der Darstellung der Caroschen Säure die HCl-Entwickelung bald endet, hält sie bei der Bildung der Überschwefelsäure viel länger an. Die Synthese der Überschwefelsäure kann man auch in zwei Etappen durchführen, indem man zuerst Carosche Säure darstellt und auf diese dann ein zweites Mol Chlorsulfonsäure einwirken läfst. Das Verfahren ist prinzipiell dasselbe wie das direkte, denn stets wird sich zunächst aus 1 Mol H_2O_2 und 1 Mol Chlorsulfonsäure die Carosche Säure bilden, die sich erst mit einem weiteren Molekül

[1] Wedekind l. c.

der noch vorhandenen Chlorsulfonsäure langsam zu Überschwefelsäure umsetzt.

Die Kristallisation der Überschwefelsäure tritt fast immer freiwillig ein, verläuft aber sehr träge. Reichliches Impfen beschleunigt den Prozefs. Beim Auskristallisieren der $H_2S_2O_8$ reichert sich in der Mutterlauge H_2SO_5 und HSO_3Cl an, so dafs nun wieder eine ziemlich lebhafte HCl-Entwickelung einsetzt. Nach einigen Stunden (etwa 12 Stunden) wurde abgeschleudert. Die Ausbeuten an kristallisierter Säure sind sehr befriedigende,[1] 60% sind leicht zu erreichen. Die Mutterlauge gibt bei stärkerer Kühlung noch ziemlich viel der festen Säure.

Die Kristalle der Überschwefelsäure sind klein, die Mutterlaugen sehr zähe, so dafs das Abschleudern etwas Schwierigkeiten macht.

Die reine Überschwefelsäure hat die Eigenschaften eines Säureanhydrids, sie ist äufserst hygroskopisch. Mit Wasser reagiert sie äufserst heftig unter Zischen. Auch bei vorsichtigem Eintragen kleiner Mengen in Eiswasser ist partielle Hydrolyse zu Schwefelsäure und Carosche Säure bzw. H_2O_2 nicht zu vermeiden. Meistens bleiben nur etwa 20% als $H_2S_2O_8$ in Lösung, den Rest des aktiven Sauerstoffs findet man als H_2SO_5 (und H_2O_2). Geringer ist die Hydrolyse, wenn man die Überschwefelsäure zunächst in stark gekühlter 20—50%iger Schwefelsäure löst und diese Lösung rasch auf Eis gieſst und verdünnt. Es gelang so 60—70% der Überschwefelsäure als solche in Lösung zu bekommen. Die Analyse mufs sich daher auf die Bestimmung des genannten O_a beschränken. Unter der Annahme, dass aller O_a als $H_2S_2O_8$ vorhanden war, berechnet sich für unsere Rohprodukte ein Gehalt von 92—98% an $H_2S_2O_8$. Der Höchstgehalt betrug 98.0% $H_2S_2O_8$. Der Schwefelgehalt[2] dieser Probe wurde zu 33.1% S gefunden (ber. 33.16% S für $H_2S_2O_8$).

Bringt man kristallisierte Überschwefelsäure ohne Kühlung mit Wasser zusammen, so dafs eine starke lokale Wärmeentwickelung stattfindet, so tritt eine nahezu vollständige Hydrolyse in H_2O_2 und H_2SO_4 ein und in der Lösung finden sich nur noch sehr geringe Mengen von Überschwefelsäure und Caroscher Säure vor.

---

[1] Denn die Rohgemische hatten schon 85—93% $H_2S_2O_8$!

[2] In Wasser gelöst mit HCl und KJ gekocht bis keine neue J-Ausscheidung bemerkbar was, dann erst mit $BaCl_2$ gefällt.

Die Überschwefelsäure ist vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt aufbewahrt länger haltbar als die Carosche Säure. Aber auch sie nur dann, wenn sie rein ist. Nach 8 Wochen war eine Probe in ihrem Gehalt an $H_2S_2O_8$ nur um einige Prozente zurückgegangen. Überschwefelsäure riecht stets nach Ozon.

Gegen organische Stoffe verhält sich die Überschwefelsäure ähnlich der Caroschen Säure, nur dafs sie oft noch heftiger reagiert, wohl weil sie auch gleichzeitig stark wasserentziehend wirkt. So wird festes Paraffin von Überschwefelsäure allmählich verkohlt, mit Äther und Alkohol (mit diesem bei unvorsichtigem Arbeiten sogar bei niederen Temperaturen) tritt Verpuffung ein, was Carosche Säure nicht tut.

Die reine $H_2S_2O_8$ schmilzt bei etwa 65° unter Zersetzung. Umschmelzen gröfserer Mengen gelingt deshalb nicht.

Bei der stufenweisen Bildung der Überschwefelsäure aus H_2O_2 und HSO_3Cl, wäre auch noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dafs das zweite Molekül Chlorsulfonsäure nicht mit dem H-Atom der Hydroperoxylgruppe, sondern mit dem H-Atom der Hydroxylgruppe der Caroschen Säure reagieren könne; dies würde dann

$$\begin{matrix} OH & O_2H \end{matrix}$$

zu einer Säure der Zusammensetzung $O_2S—O—SO_2$ führen.[1] Da Chlorsulfonsäure mit H_2SO_4 keine Pyroschwefelsäure gibt, so ist jene Reaktion an und für sich schon wenig wahrscheinlich. Die Eigenschaften unserer Überschwefelsäure lassen auch nur die Formel

$$\begin{matrix} HO & OH \end{matrix}$$

$O_2S.O_2.SO_2$ zu. Bildung der Isomeren konnten wir auch niemals beobachten.

Überschwefelsäure ist im Alkohol löslich, in Äther nur wenig unter Bildung zweier flüssiger Schichten. Bringt man die $H_2S_2O_8$-reiche ätherische Lösung der Überschwefelsäure in kaltes Wasser, so diffundiert die Überschwefelsäure langsam ins Wasser. Auf diesem Umwege ist es möglich 80% der Überschwefelsäure als solche in Lösung zu bekommen. Aus der Lösung kann man die Überschwefelsäure mit Kalilauge oder Pottaschelösung leicht in Form des schwerlöslichen Kaliumpersulfats abscheiden, das auf diese Weise direkt in nahezu 100%iger Form gewonnen wird. Es zeigt absolut dieselben Eigenschaften wie das elektrolytisch gewonnene $K_2S_2O_8$.

Durch Einleiten von trockenem NH_3 in die ätherische oder alkoholische Lösung der Überschwefelsäure läfst sich Ammoniumper-

[1] Siehe auch Ahrle l. c.

sulfat darstellen, dessen konzentrierte wässerige Lösungen mit einem leicht löslichen Kaliumsalz versetzt das charakteristische schwerlösliche $K_2S_2O_8$ geben.[1] Aber nur etwa 50—60 % der angewandten $H_2S_2O_8$ werden so als Salz wiedergefunden. Die $H_2S_2O_8$ oxydiert zum Teil den Äther und den Alkohol, so bilden sich aus diesen u. a. Verbindungen, die aus angesäuerter JK-Lösung Jod in Freiheit setzen.

Die reine $H_2S_2O_8$ löst sich im kalten Äther unter ziemlicher Wärmeentwickelung auf, aus der unteren $H_2S_2O_8$-reicheren Schicht kristallisiert beim Kühlen mit Ätherkohlensäure eine Ätheradditionsverbindung der $H_2S_2O_8$ aus. Zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung wurde der überschüssige Äther möglichst vollständig abgegossen, die Kristalle mit Äther nachgewaschen und der Schwefelgehalt der Kristallmasse bestimmt. Ein Ausschleudern ist wegen der sirupartigen Beschaffenheit der leichten Zersetzlichkeit und dem niederen Schmelzpunkt der Verbindung nicht durchzuführen. Die Schwefelbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dafs die wässerige Lösung der Substanz mit verdünnter Salzsäure und etwas Jodkalium bis zur vollkommenen Entfärbung gekocht wurde, worauf die Fällung der Schwefelsäure in bekannter Weise erfolgte.

Zwei mit Substanzen verschiedener Herkunft ausgeführte Analysen ergaben 17.1 % und 16.72 % S entspr. 50.15 % und 49.25 % $H_2S_2O_8$ bzw. 2.6 und 2.7 Moleküle Äther auf 1 Mol. Überschwefelsäure. In Anbetracht, dafs der mechanisch beigemengte oder gelöste Äther nicht entfernt werden konnte, ist der gefundene Äthergehalt sicher zu hoch gefunden. Wir sind daher geneigt, hier eine Additionsverbindung der Formel $H_2S_2O_8 . 2C_4H_{10}O$ anzunehmen.

Durch unsere Synthese verliert die Überschwefelsäure endgültig ihre gesonderte[2] Stellung und wird zwischen die bekannten Säureperoxyde[3] gereiht.

Man kann die Überschwefelsäure oder ganz allgemein die Säureperoxyde auffassen als entstanden entweder aus 1 Molekül Säure und 1 Molekül Persäure durch Wasserabspaltung oder aber aus 2 Molekülen Persäure durch Abspaltung von Hydroperoxyd.[4]

---

[1] Ohne weitere Reinigung hatte z. B. das eine Salz einen Gehalt von 95.5 % $K_2S_2O_8$.

[2] *Ber.* **41** (1908), 3944.

[3] v. Baeyer u. Villiger, **33** (1900), 2480.

[4] Clover und Houghton, *Chem. Centrbl.* **1904** II, 764. *Amer. Chem. Journ.* **32**, 43—68.

$$\text{I.}\quad R.\overset{O}{\overset{|}{O_2}}H + R.\overset{O}{\overset{|}{O}}H = (RO)_2O_2 + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad 2R.\overset{O}{\overset{|}{O_2}}H = (RO)_2O_2 + H_2O_2.$$

Die Reaktionen der Abspaltung von Hydroperoxyd bez. Wasser experimentell durchzuführen, läfst sich nur schwer realisieren, da das Gleichgewicht zugunsten der Persäuren verschoben ist.

Willstätter und Hauenstein[1] haben bewiesen, dafs aus H_2SO_4 und H_2O_2 stets merkliche Mengen von Überschwefelsäure gebildet werden und bei der reinen Sulfomonopersäure konnten wir die Bildung von erheblichen Mengen Überschwefelsäure nach einigem Aufbewahren feststellen, was einem Reaktionsverlauf im Sinne der ersten oder zweiten Gleichung entsprechen würde. So hatte ca. 97 %ige Sulfomonopersäure nach 8tägigem Stehen und nochmaligem Ausschleudern nur noch 82.7 % H_2SO_5 neben 15.3 % $H_2S_2O_8$.

Die entgegengesetzte Reaktion, also die hydrolytische Spaltung der Überschwefelsäure:

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$$

verläuft wie bekannt so gut wie quantitativ, allerdings mufs diese Hydrolyse, um eine weitere Hydrolyse in H_2SO_4 und H_2O_2 zu vermeiden in konzentriert schwefelsaurer Lösung durchgeführt werden.

Die Addition von Hydroperoxyd an Überschwefelsäure, also die Reaktion, die der hydrolytischen Spaltung der Überschwefelsäure entspricht:

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$$

läfst sich dagegen leicht und in stöchiometrischem Verhältnis quantitativ durchführen.

Bringt man in kristallierte reine Überschwefelsäure die berechnete Menge kristallisiertes Hydroperoxyd, so schmilzt das Gemisch, um bald herrliche Kristalle von Caroscher Säure auszuscheiden. Die Ausbeute an kristallisierter H_2SO_5 ist so gut wie quantitativ, die Säure ist natürlich reiner als die direkt dargestellte (gefunden bei der Analyse 98.5 % H_2SO_5). Diese neue Synthese der Caroschen Säure bestätigt nochmals unsere Anschauungen über die Konstitution und die gegenseitigen Beziehungen von Caroscher Säure und Überschwefelsäure, von Persäuren und Säureperoxyde.

[1] *Ber.* **42** (1909), 1845.

Peressigsäure und Diacetylperoxyd.

Peressigsäure wurde seither nur in verdünnter Lösung erhalten und zwar durch Hydrolyse von Acetperoxyd[1] oder von Benzoylacetylperoxyd.[2]

Wie in unserer vorläufigen Mitteilung schon erwähnt,[3] reagiert Acetylchlorid mit 100 %igem H_2O_2 unter Bildung von Acetpersäure oder Acetperoxyd

$$CH_3COCl + HO_2H = CH_3COO_2H + HCl.$$

$$CH_3COO_2H + CH_3COCl = CH_3.\overset{O}{C}.O_2.\overset{O}{C}.CH_3.$$

1. Peressigsäure.

Die Versuche zur Herstellung der Peressigsäure wurden in der folgenden Weise ausgeführt. In einem kleinen Fraktionierkölbchen wurde Acetylchlorid mit Ätherkohlensäure gekühlt und portionsweise gefrorenes H_2O_2 zugegeben. Mit dem Eintragen wurde jedesmal so lange gewartet, bis die vorhergehende Portion in Lösung gegangen war. Nun liefs man das Kölbchen allmählich wärmer werden und saugte den sich entwickelnden Chlorwasserstoff an der Saugpumpe ab. Das Auftreten von Chlor liefs sich bei den Versuchen nie ganz vermeiden.

Peressigsäure ist aufserordentlich explosiv, deshalb haben wir uns beschränkt nur kleine Mengen auf einmal darzustellen.

Der Versuch, der die höchstprozentigste Peressigsäure lieferte, sei hier angeführt.

Angewandt 5.84 g CH_3COCl und 1.48 g H_2O_2 (theor. 2.54 g H_2O_2). Der gröfsere Teil des überschüssigen CH_3COCl wurde nach erfolgter Reaktion im Vakuum abdestilliert. Die Analyse wurde genau wie bei einer Mischung von H_2O_2, H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$ ausgeführt.

0.3670 g der erhaltenen Substanz wurden auf 250 ccm gelöst.

50 ccm verbrauchten 0 ccm 0.1-n. $KMnO_4$
12.6 ccm 0.1-n. Thiosulfat

sofort und in stark salzsaurer Lösung nach 24 Stunden, unter Abrechnung eines blinden Versuches, noch 1.1 ccm.

---

[1] Clover und Houghton, *Chem. Centrbl.* **1904** II, 764. *Amer. Chem. Journ.* **32**, 43—68.

[1] [2] Clover und Richmond, *Chem. Centrbl.* **1903** I, 958. *Amer. Chem. Journ.* **29**, 179—203.

[2] Parke, Davis & Co., D.R.P. 156998. *Chem. Centbl.* **1905** I, 57.

[3] l. c.

dies ergibt 65.3 % Peressigsäure
8.84 % Diacetylperoxyd.

Ein anderer Versuch ergab

53.7 % CH_3CO_3H
5.4 „ $CH_3CO_4CCH_3$
2.4 „ H_2O_2.

Der Rest ist Acetylchlorid und Essigsäure.

Die Peressigsäure ist flüchtig und hat einen intensiven charakteristischen stechenden Geruch, der schwer zu definieren ist. Mit einem heifsen Glasstabe berührt verpufft sie mit fahler Flamme. Ein kleines Tröpfchen in einem Reagenzglase erhitzt, explodiert mit scharfem Knall unter Zertrümmerung des Glases zu winzigen Stückchen.

Peressigsäure zeigt die charakteristischen Eigenschaften, die allen Persäuren zukommen. Setzt momentan J aus JK-Lösung in Freiheit, gibt mit Anilin in neutraler Lösung Nitrosobenzol.

Peressigsäure oxydiert Manganosalzlösungen ebenso wie die Perphosphorsäure.[1] Die entstehenden Lösungen sind rotviolett, ob die Oxydation bis zur Permanganatstufe verläuft, sei dahingestellt.

Sehr schön läfst sich die Oxydation des Mangansulfats auf folgende Weise zeigen. Einige Tropfen der Peressigsäuremischung werden in 10—30 %iger kalter Schwefelsäure gelöst, wenig verdünnte Mangansulfatlösung zugegeben und dann langsam zuletzt tropfenweise 0.1-n. Permanganat zulaufen gelassen, um das vorhandene H_2O_2 zu zerstören. Sowie Rosafärbung eintritt, wird mit dem Permanganatzusatz aufgehört. Die Flüssigkeit färbt sich alsdann in kurzer Zeit intensiv violettrot. Wird die Flüssigkeit nach Zusatz des letzten Tropfens Permanganat nur mäfsig bewegt, so bilden sich in der farblosen Flüssigkeit dicke violettrote Schlieren; läfst man den letzten Permanganattropfen sich nur auf der Oberfläche der Lösung ausbreiten, so schreitet von ihr aus die Rotviolettfärbung langsam nach unten.

Hat die Schwefelsäure nicht die genügende Konzentration oder wird zuviel Mangansulfat angewandt, so tritt neben der Permangansäurebildung Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat ein.

---

[1] Clover u. Houghton, l. c. schreiben diese Reaktion auch ihrem sauren Succinperoxyd zu.

Ist nicht genügend Mangansulfat zur Reduktion der Peressigsäure vorhanden, so findet in der violetten Flüssigkeit eine langsame katalytische Zersetzung der Peressigsäure unter Sauerstoffentweichung statt. Die Peressigsäure hydrolysiert sich zunächst in der relativ starken Schwefelsäure zu Essigsäure und H_2O_2

$$CH_3CO_3H + H_2O = CH_3CO_2H + H_2O_2 .$$

Das gebildete H_2O_2 reduziert Permanganat wieder und das Spiel beginnt von neuem.

Acetylbromid reagiert sehr heftig mit reinem H_2O_2. Eine starke Oxydation der entstehenden HBr läfst sich nicht vermeiden.

Diacetylperoxyd.

Die Herstellung des Acetylperoxyds geschah in derselben Weise, wie die der Peressigsäure, nur dafs entsprechend gröfsere Mengen Acetylchlorid anzuwenden sind. Ein Versuch, zu dem 8 g Acetylchlorid und 1.5 g H_2O_2 angewandt wurden, ergab eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die 21.6 % Peressigsäure und 47.5 % Acetylperoxyd enthielt.

Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde auf wenig Eis gegossen. Hierbei kristallisierte weifses Acetylperoxyd aus. Dieses wurde abgeschleudert, mit wenig Eiswasser nachgewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Die Substanz hatte einen Schmelzpunkt von 30°. Sie explodiert heftig durch Schlag, Stofs, Reiben, Erwärmen.

Sie zeigt also ganz die Eigenschaften, die vom Diacetylperoxyd beschrieben worden sind.[1]

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit kurz zusammengefafst sind etwa die folgenden:

I. 1. Natriummetall reagiert mit H_2O_2 in ätherischer Lösung unter Wasserstoffentwickelung, wobei auf ein umgesetztes Na-Atom 1 Atom Wasserstoff entwickelt wird. Nebenbei findet eine katalytische Zersetzung des H_2O_2 statt, die während der Versuchsdauer von einigen Tagen bei günstigen Versuchen unter 10 % der angewandten H_2O_2-Menge beträgt.

[1] Siehe z. B. Nef, *Lieb. Ann.* 298 (1897), 288. Nur in einer Angabe können wir Nef nicht zustimmen. Diacetylperoxyd riecht scharf und stehend aber wesentlich verschieden von Ozon, es setzt auch nicht momentan J aus JK in Freiheit. Dies tut Peressigsäure; s. Baeyer u. Villiger, *Ber.* 33 (1900), 1575.

2. Bei dieser Umsetzung bildet sich eine weifse Verbindung der Zusammensetzung $Na_2O_2H.{}^1/_2H_2O_2$.

3. Dieselbe Verbindung erhält man

a) aus Na_2O_2 und H_2O_2 in ätherischer Lösung;

b) aus NaO_2H (Natrylhydrat von TAFEL) und H_2O_2 in ätherischer Lösung;

c) aus H_2O_2 und Natriumalkoholat nach WOLFFENSTEIN und PELTNER.

d) aus NaO_2H (Natrylhydrat) durch Behandeln mit kaltem Alkohol, wobei ein Teil des Na als Natriumalkoholat in Lösung geht;

e) nach SCHÖNE durch Eindampfen einer H_2O_2-haltigen Lösung von H_2O_2 und Trocknen des zunächst auskristallisierenden Tetrahydrats.

4. Das „Natrylhydrat" NaO_2H von TAFEL ist demnach als das echte Natriumhydroperoxyd anzusprechen. In rein alkoholischer Lösung scheint es metastabil gegenüber der kristallhydroperoxydhaltigen Verbindung $NaO_2H.{}^1/_2H_2O_2$ zu sein.

II. 1. Kaliummetall entwickelt ebenfalls Wasserstoff aus ätherischen H_2O_2-Lösungen. Das entwickelte Gas entspricht nicht dem umgesetzten Kaliummetall. Die auftretenden Verluste an H_2 und O_2 werden durch nebenher verlaufende Oxydation des K erklärt. Die Wasserstoffentwickelung verläuft viel energischer als beim Natrium.

2. Die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung $KO_2H.1.5H_2O_2$.

3. Aus Kaliumalkoholatlösungen und alkoholischem H_2O_2 erhält man eine kristallinische Verbindung $KO_2H.{}^1/_2H_2O_2$. Beide Verbindungen entsprechen in ihren Eigenschaften der von SCHÖNE dargestellten Verbindung $KO_2H.{}^1/_2H_2O_2$. Sie werden gelb beim Lagern und entwickeln dann beim Lösen Sauerstoff. Diese Eigenschaft bedingt bei unseren Versuchen (II. 1.) eine ziemlich starke Katalyse des H_2O_2.

III. Calciummetall entwickelt auch H_2 aus ätherischen H_2O_2-Lösungen, anfangs träge, später sehr energisch. Katalytischer Zerfall des H_2O_2 ziemlich bedeutend. Das entstehende Gemisch verschiedener Verbindungen enthält nach der Analyse CaO_2.

IV. 1. Phosphorpentoxyd resp. Metaphosphorsäure geben mit hochprozentigem H_2O_2 Perphosphorsäuren.

2. Die Bildung von Persalpetersäuren aus N_2O_5 und reinem H_2O_2 konnte nachgewiesen werden.

V. 1. Chlorsulfonsäure und H_2O_2 reagieren nach

$$\begin{matrix} SO_2.OH \\ Cl \end{matrix} + H_2O_2 = \begin{matrix} SO_2.OH \\ OOH \end{matrix} + HCl$$

unter Bildung von Caroscher Säure. Schmelzpunkt 45°.

2. Es wurde nach den verschiedensten Methoden versucht reine Salze der Caroschen Säure darzustellen. Aus ätherischen Lösungen von H_2SO_5 und Anilin wurde das Anilinsalz erhalten.

3. Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes der Caroschen Säure in wässeriger Lösung ergab 54 (ber. für $^1/_2 H_2SO_5 = 57$).

4. $$\begin{matrix} OH \\ 2SO_2Cl \end{matrix} + H_2O_2 = \begin{matrix} OH \\ SO_2.O_2.SO_2 \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ \\ \end{matrix} + 2HCl$$

geben Überschwefelsäure. Schmelzpunkt etwa 65°. Gibt mit Äther eine Verbindung $H_2S_2O_8.2C_4H_{10}O$. Das Kaliumsalz ist identisch mit dem elektrolytisch dargestellten $K_2S_2O_8$.

5. Die Reaktion

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$$

verläuft quantitativ.

VI. Acetylchlorid gibt mit reinem H_2O_2 je nach den Mengenverhältnissen

$$\text{Peressigsäure } CH_3\overset{O}{C}OOH$$

$$\text{resp. Diacetylperoxyd (Acetperoxyd) } CH_3\overset{O}{C}.O_2.\overset{O}{C}.CH_3.$$

Darmstadt, Chemisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1911.

Messung der Temperatur-Abhängigkeit der Brown-Zsigmondyschen Bewegung.

Von

M. Seddig.

Mit 9 Figuren im Text.

Über Erscheinungen und Erklärungsversuche der Brown-Zsigmondyschen Bewegungen.

In vorliegender Arbeit soll über die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ berichtet werden.[1]

Unter Brownscher Bewegung versteht man die bereits 1827 von dem Botaniker Brown[2] beobachtete spontane, äufserst rasche, zitternde Bewegung von sehr kleinen, mikroskopisch eben noch sichtbaren Teilchen, die in einer Flüssigkeit eingebettet sind.

Seit einiger Zeit wird diese Brownsche Bewegung als Brownsche Molekularbewegung bezeichnet. Zsigmondy jedoch beobachtete als erster diese Bewegungen auch an den Teilchen kolloidaler Lösungen, also an Teilchen, deren Gröfsen den Moleküldimensionen bedeutend näher liegen, als dies bei den von Brown beobachteten der Fall war. Aus diesem Grunde wäre es wohl angebracht, wenn in Zukunft diese Bewegungserscheinungen die Brown-Zsigmondysche bezeichnet werden, wie dies bereits von R. Lorenz[3] getan wurde.

Diese zitternden Bewegungen erfolgen vollkommen spontan und bleiben beliebig lange in gleicher Weise bestehen. An einem Präparate beobachtete Verf. diese Bewegungen noch nach ca. $1^3/_4$ Jahren in unveränderter Deutlichkeit.

Derartige Bewegungen sind jedoch nicht auf Teilchen fester Körper beschränkt; auch genügend kleine Gasbläschen, die sich in einer Flüssigkeit befinden, können die gleiche Erscheinung zeigen und ebenso lassen Flüssigkeitströpfchen, die in einer mit ihnen nicht mischbaren Flüssigkeit lagern, die Brownschen Bewegungen

[1] Diese Publikation enthält mit einigen Zusätzen und Ergänzungen die wesentlichsten Teile der im Dezember 1907 als Habilitationsschrift der Akademie Frankfurt a. M. eingereichten Arbeit; vgl. auch Marburger Sitzungsber. 1907, S. 182. *Physik. Zeitschr.* **9** (1908), 465.

[2] Brown, *Pogg. Ann.* **14** (1828), 294.

[3] R. Lorenz, Literaturblatt der Frankf. Ztg., 15. Jan. 1911.

erkennen, wie z. B. die Öltröpfchen im Safte mancher Euphorbiaceen usw.

Zur Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung, die durch ihre Allgemeinheit und Beständigkeit aufallend ist, wurde von den verschiedensten Autoren eine grofse Reihe theoretischer und experimenteller Untersuchungen angestellt.[1]

Am häufigsten und bequemsten zu beobachten sind diese Bewegungen an Suspensionen, also an Aufschwemmungen fester Teilchen in einer Flüssigkeit; daher benutzten fast alle Autoren derartige Präparate.

Übereinstimmend fanden zunächst alle Beobachter, dafs ganz allgemein jede beliebige, in eine Flüssigkeit eingebettete Substanz diese Bewegungen zeigt, sobald deren Teilchen von genügender Kleinheit sind. Die Bewegungen sind dabei um so lebhaftere, je kleiner der Teilchendurchmesser ist. Bei Partikeln von mehr als 0.005 mm Durchmesser werden die Bewegungen kaum mehr konstatierbare.

Die Art der suspendierten Flüssigkeit ist, wie ebenfalls die früheren Beobachter in der Mehrzahl erkannten, nur insofern von Einflufs, als in Medien von gröfserer innerer Reibung die Bewegungen langsamer erfolgen als in weniger zähen. — Meist wurden diese Bewegungen in Wasser, Alkohol und Glyzerin beobachtet.

Um das Zustandekommen der Brownschen Bewegungen zu erklären, sind sehr viele, aber meist nicht befriedigende Deutungs-Versuche gemacht worden, nachdem festgestellt war, dafs äufsere Ursachen, wie Erschütterung, Verdunstung, Konvektionsströmung usw. nicht die Ursache sein konnten. Brown selber versuchte keine spezielle Erklärung zu geben. Um einige der häufigst versuchten Deutungen anzuführen,[2] sei erwähnt, dafs man diese Bewegungen auffafste als Folge des Ausgleiches von Konzentrationsunterschieden in der Flüssigkeit; oder als Folge langsamer Lösungsvorgänge der Teilchen in der Flüssigkeit, wobei mechanische Reaktionskräfte auftreten sollten, ganz analog wie bei dem auf der Wasserfläche beweglichen Stück Kampfer. Auch sollten sie „Radiometer"-ähnliche Bewegungen sein, veranlafst durch Licht- oder Wärmestrahlen, usw.

Die bequemsten Erklärungsversuche nahmen „spezifische" Kräfte an.

---

[1] Vgl. die zusammenfassende Aufstellung auf S. 384.

[2] Eine ausführlichere und zusammenfassende Darstellung gab: M. von Smoluchowski, *Ann. Phys.* **21** (1906), 756.

Allen diesen Annahmen widersprechen jedoch grofse Reihen von Tatsachen; z. B. das Vorhandensein derartiger Bewegungen auch in den Flüssigkeiten von Gesteinseinschlüssen, in denen also längst alle Reaktionen zum Ablauf gekommen sein müssen; ferner die Bewegungen vollkommen unlöslicher Stoffe, wie Diamant; weiterhin, die Fortdauer der Bewegungen auch dann noch, wenn das Präparat wochenlang im Dunkeln aufbewahrt war, usw.

Die plausibelste Erklärung dieser Bewegungserscheinungen gab zuerst Chr. Wiener,[1] dem sich Gouy, Exner und andere Autoren anschlossen.

Der Gedankengang ist dabei kurz folgender:

Nach der kinetischen Wärmetheorie hat man anzunehmen, dafs die Flüssigkeitsmolekeln fortwährend lebhafte Oszillationen und Vibrationen vollführen; in diese Menge vibrierender Flüssigkeitsmolekeln sind nun die äufserst kleinen Teilchen eingebettet und bekommen Anstöfse von den rings herum befindlichen, vibrierenden Flüssigkeitsmolekeln. — Stellen wir uns die eingebetteten Teilchen relativ sehr grofs gegenüber den Flüssigkeitsmolekeln vor, so ist zu erwarten, dafs in gleichen Zeiten praktisch stets gleich viele Molekeln von der einen, wie von der entgegengesetzten Seite gegen das Teilchen prallen; die durch den Anstofs erzeugten Druckkräfte sind dann auf beiden Seiten entgegengesetzt gleich grofs, und das Teilchen bleibt in Ruhe. Sind dagegen die eingestreuten Teilchen relativ nur wenig gröfser als die Flüssigkeitsmolekeln, dann ist die Zahl der Anpralle eine bedeutend kleinere und damit auch die Wahrscheinlichkeit eine sehr kleine, dafs von jeder Seite in jedem Augenblick immer gleich viele Molekeln auf das Teilchen treffen. In diesem Falle kommt es vor, dafs bald auf der einen, bald auf der anderen Seite eine überwiegende Anzahl von Molekeln entgegenstöfst und das Teilchen in Richtung der zahlreicheren Stöfse treibt. Solche Ungleichheiten des Anpralles auf entgegengesetzten Seiten gibt es aber in jedem Augenblick in anderer Richtung, so dafs das Teilchen bei seinen Bewegungen eine Zickzackbahn beschreibt — ganz ähnlich wie z. B. der Fufsball unter den Stöfsen der beiderseitigen Spieler.

Ist diese hier wiedergegebene Deutung des Vorganges richtig, dann mufs die Lebhaftigkeit der Teilchenbewegung eine exakte

[1] Chr. Wiener, Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbarflüssigen Körperzustandes und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molekularbewegungen; *Pogg. Ann. d. Phys.* **118** (1863), 79.

Temperaturabhängigkeit zeigen. Denn nach der kinetischen Wärmetheorie ist „höhere Temperatur“ der Flüssigkeit nichts anderes als gesteigerte Molekularbewegung. Befinden sich also die suspendierten Teilchen in einer Flüssigkeit von hoher Temperatur, so erhalten sie lebhaftere Impulse von den Flüssigkeitsmolekeln und somit eine entsprechend gröfsere Bahngeschwindigkeit.

Eine experimentelle Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dieser Bewegungen mufs demnach imstande sein, die Zulässigkeit des eben wiedergegebenen Erklärungsversuches zu entscheiden und damit zugleich ein gewichtiges Argument für oder gegen die molekular-kinetische Auffassung der Wärme zu geben.

Derartige Überlegungen führten dazu, eine Messung der Temperaturabhängigkeit der Brownschen Bewegungen zu versuchen, und zwar womöglich nach einer objektiven Methode. In Angriff genommen wurden diese Versuche auf Veranlassung des Herrn Prof. Richarz bereits zu Anfang des Jahres 1904; und zwar besonders angeregt durch die Beobachtungen in dem damals noch neuen Ultramikroskop, in welchem die kolloidalen Silber- usw. Teilchen in besonderer Deutlichkeit die Bewegungen zeigten. — Der Abschlufs dieser Versuche zögerte sich hinaus, vornehmlich aus Mangel an den hierfür erforderlichen mikroskopischen und anderen Apparaten, welche aus den Beständen des Marburger Institutsfonds nicht anschaffbar waren. Sie wurden aber im Laufe der Zeit von den Marburger Institutsdirektoren Herrn Prof. Dr. F. Schenck, Geheimrat Zincke und Schmidt, sowie Prof. Dr. Rupp in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Nachdem schon seit längerem die experimentelle Untersuchung im Gange war, erschien 1905 eine wichtige theoretische Abhandlung von A. Einstein[1]: „Über die von der molekularkinetischen Theorie geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.“

In dieser Arbeit spricht Einstein die Vermutung aus, dafs die von ihm theoretisch gefundenen Bewegungen identisch sind mit den längst bekannten Brownschen. Einen Entscheid hierüber vermochte Einstein jedoch nicht zu geben, da die ihm erreichbaren Angaben über die Brownschen Bewegungen recht ungenaue waren. Als die Gröfse der Verrückung, die ein in einer Flüssigkeit suspendiertes

[1] A. Einstein, *Ann. d. Phys.* [4] **17** (1905), 549—560

Partikelchen während einer bestimmten Zeit erfährt, gibt er folgenden Ausdruck:

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi \varkappa \cdot P}},$$

worin bedeuten:

λ_x die Gröfse der Verrückung eines Teilchens während einer bestimmten Zeit t,
R die Gaskonstante,
T die absolute Temperatur,
N die Zahl der im Grammolekül enthaltenen wirklichen Moleküle,
$\varkappa$ die innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit,
P der Radius der (kugelförmig angenommenen) suspendierten Teilchen.

Dieser Ausdruck, der eine exakte Temperaturabhängigkeit der Verrückungen der Teilchen formuliert, vereinfacht sich bedeutend, wenn nur eine ganz bestimmte Suspension von gleichförmiger Korngröfse angenommen und die Verrückungen bei verschiedenen Temperaturen jedesmal während einer gleich langen Zeitdauer betrachtet werden sollen.

Wegen des Konstantwerdens der übrigen Gröfsen reduziert sich dann der Ausdruck auf folgenden:

$$\lambda_x = \sqrt{\frac{T}{\varkappa}},$$

d. h., die Gröfsen der Verrückungen sind unter im übrigen konstant gehaltenen Verhältnissen direkt proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional der Wurzel aus der inneren Reibung der betreffenden Flüssigkeit der betreffenden Temperatur.

Mit vorliegender Arbeit soll eine experimentelle Kontrolle dieses Ausdruckes gegeben werden.

Bisherige Messungen der Temperaturabhängigkeit.

Während die meisten der in vorstehender Zusammenstellung genannten Autoren die Brownschen Bewegungserscheinungen qualitativ betrachteten, haben S. Exner, G. Cantoni, F. Exner und, neuerdings, The Svedberg, messende Versuche angestellt.

Die Messungen geschahen meist durch Abschätzen der Oszillationen mittels Okularmikrometer, also nach einem ganz subjek-

tiven Verfahren. F. Exner suchte eine gröfsere Zuverlässigkeit der erhaltenen Werte dadurch zu erreichen, dafs er die beweglichen Teilchen mit dem Auge durch das Mikroskop verfolgte und gleichzeitig deren Bahnen mit Hilfe eines mikroskopischen Zeichenapparates auf einer berufsten Platte markierte; die so erhaltenen, minimalen Zickzackkurven wurden vergröfsert und ausgemessen; es ergaben sich dabei Werte, die wohl eine Temperaturabhängigkeit zeigten, von den theoretischen jedoch aufserordentlich stark abwichen. Schuld an diesen Abweichungen mögen, wie es bereits Exner selbst angibt, zu einem Teil die Beobachtungsfehler sein, da es ganz unmöglich ist mit der relativ trägen zeichnenden Hand den ungemein raschen Bewegungen zu folgen; andernteils werden sich aber auch bei den relativ langen Beobachtungszeiten Störungen durch Strömungen geltend gemacht haben.

The Svedberg, der diese Bewegungen an Kolloiden im Ultramikroskop neuerdings untersuchte, liefs die betreffende Flüssigkeit in langsamem Strome durch das Gesichtsfeld passieren und beobachtete dann die maximalen Amplituden der Teilchen von der Strömungsrichtung, während er sie gleichzeitig mittels Okularmikrometer abschätzte. Seine so erhaltenen Werte sind erheblich gröfser, als die nach Einstein zu erwartenden; als Grund für diese Abweichung wird wohl der gleiche, wie der eben genannte, zu nehmen sein.

Messung der Temperaturabhängigkeit der Brownschen Bewegungen mittels objektiver Methoden.

Nach den bisherigen unsicheren Ergebnissen der subjektiven Methoden, sollte eine objektive versucht werden. Als solche konnte nur das photographische Verfahren in Frage kommen.

Naheliegend war es zu versuchen, die beweglichen Teilchen, die im Ultramikroskop als leuchtende Punkte erscheinen, auf einer ruhenden photographischen Platte während einer gewissen Zeit (etwa 1 Sekunde) zu photographieren; die leuchtenden, sich bewegenden Punkte müfsten dann auf der Platte schwarze Linien aufzeichnen, die dem während dieser Zeit in horizontaler Richtung zurückgelegten Wege entsprechen; die Längen der in gleichen Zeiten, aber bei verschiedenen Temperaturen, erhaltenen Kurven müfsten dann in dem von der Theorie geforderten gegenseitigen Verhältnis stehen. — Alle Versuche nach dieser prinzipiell äufserst einfachen Methode

schlugen jedoch fehl wegen der Lichtschwäche des ultramikroskopischen Bildes.

Ferner wurde versucht, die an feinsten Teilchen statthabende Depolarisation von polarisiertem Lichte zu verwerten; zu diesem Zwecke wurde das Präparat unter das Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols gebracht; in dem im übrigen dunklen Gesichtsfelde erscheinen dann die Teilchen als helle Pünktchen; — aber auch diese Anordnung war zu lichtschwach.

Kinematographische Methode.

Nach dem Fehlschlagen der vorigen Methoden wurde versucht, die Bewegungen durch ein gewöhnliches Mikroskop (durch welches sich fast beliebige Lichtintensitäten hindurchschicken lassen) kinematographisch zu verfolgen. Die experimentelle Anordnung bei dieser Methode, welche die ersten Resultate ergab, soll im folgenden kurz angegeben werden; denn diese Methode dürfte noch für weitere Aufgaben mikroskopisch-kinematographischer Aufnahmen Verwendung finden können, besonders in Verbindung mit der gleichzeitigen exakten Zeitregistrierung, die hier benutzt wurde und eine noch weiter steigerungsfähige Genauigkeit hat.

Die Apparatanordnung ist folgende (vgl. Fig. 1).

Das Licht einer intensiven Lichtquelle (20 Amp.-Bogenlampe) wird durch die Linsen C_1 und C_2 konvergent gemacht und nach

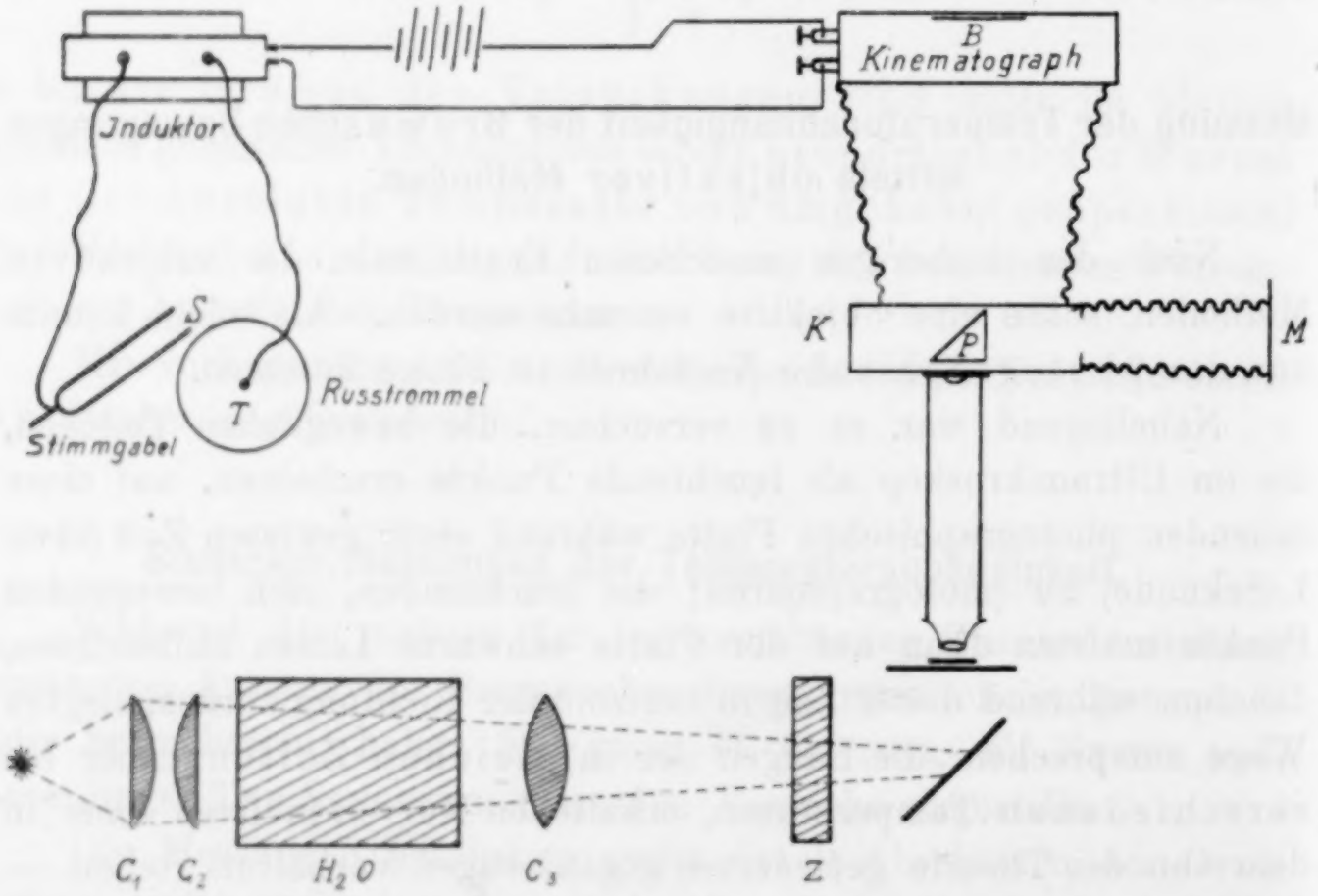


Fig. 1.

Passieren eines Wasserkastens, der als Wärmefilter dient, mittels einer weiteren Linse C_3 auf den Mikroskopspiegel geworfen. Da meist keine besondere photographische Mikroskopoptik vorhanden ist, bei welcher also optische und chemische Achromasie möglichst vereinigt wären, so mufs das Licht zur Erzielung scharfer Bilder monochromatisch gemacht werden; am einfachsten geschieht dies durch Einschalten eines planparallelen Glastroges Z (zwischen C_3 und Mikroskopspiegel), der mit einer nur das Gelbgrün hindurchlassenden Flüssigkeit gefüllt ist; z. B. der sogenannten Zettnowschen Lösung.[1]

Von dem Mikroskop her kann das Licht durch einen Balgtubus einmal auf ein in dem lichtdichten Kasten K befindliches totalreflektierendes Prisma P treffen und von diesem weiter zur Mattscheibe M gelangen. Andererseits können die Strahlen auch direkt, nachdem das auf einem Schlitten angebrachte Prisma zur Seite geschoben ist, zum Kinematographen und dessen freier Filmfläche B gelangen. Bei dieser Anordnung ist die Mattscheibe so eingestellt, dafs die optische Weglänge vom Mikroskopobjektiv bis zur Mattscheibe genau ebenso grofs ist, wie bis zur Filmfläche; d. h.: erscheint das Bild auf der Mattscheibe scharf, so mufs es auch auf dem Aufnahmefilm scharf erscheinen.

Diese Anordnung ist bei Verwendung sehr starker Vergröfserungen sehr von Vorteil, da sie es gestattet, noch ganz direkt vor der Aufnahme die Scharfeinstellung des Bildes zu kontrollieren; denn bei den hohen Vergröfserungen und besonders bei der Benutzung von Immersionsobjektiven bewirken die geringsten Änderungen im Präparat, wie Verdunstung, Erwärmung usw., oft beträchtliche Änderungen der Bildschärfe.

Mittels obiger Apparatur gelangen kinematographische Aufnahmen von über 4000fach linear mit genügender Schärfe. Benutzt wurde dabei ein Projektionsokular, in welchem ein Mikrometernetz eingesetzt war, welches sich gleichzeitig mit auf den Film projizierte und Lageänderungen der Teilchen deutlich erkennen und messen liefs. Durch dies gleichzeitige Hineinprojizieren feststehender Linien wurden die Fehler vermieden, die durch die Vibrationen des Kinematographen entstehen konnten, die also eventuell gar nicht vorhanden gewesene Verrückungen vorgetäuscht hätten.

---

[1] 160 g Kupfernitrat.
40 g Chromsäure.
250 g Wasser.

Für die vorliegende Aufgabe der Messung der Brownschen Bewegungen war es ein unbedingtes Erfordernis, die Zeitintervalle, in denen die Einzelaufnahmen im Kinematographen erfolgten, genau zu kennen. Diese Intervalle einfach aus der Rotationsgeschwindigkeit des Mechanismus abzuleiten, erschien nicht zuverlässig genug; denn nur schwer ist ein derartiger Apparat in gleichmäfsigem Gange zu halten.

Eine aufserordentlich exakte Zeitregistrierung gelang in folgender Weise:

In den Kinematographen ist eine elektrische Kontaktvorrichtung eingebaut, die mit dessen Momentverschlufs in mechanischer Verbindung steht und die jedesmal dann einen elektrischen Stromkreis schliefst, wenn eben eine Aufnahme geschehen ist. Dieser Stromstofs fliefst in die Primärspule eines kräftigen Induktoriums und erregt in dessen Sekundärspule einen Induktionsstrom. Dieser Strom wird nun zu der metallischen Spitze S einer elektromagnetischen Stimmgabel geführt, die auf einer rotierenden berufsten Trommel T fortwährend ihre Kurven aufzeichnet; von S aus schlägt also jedesmal (nach erfolgtem Kontakt im Kinematographen) ein Funke durch die Rufsschicht in die Trommel und hinterläfst in der Rufsfläche eine erkennbare Marke. Um das Intervall zweier Aufnahmen zu finden, ist es nun nur nötig, die Zahl der zwischen den beiden Funkenstellen gelegenen Wellen zu zählen und aus der bekannten Schwingungszahl der Stimmgabel das zeitliche Intervall zu berechnen. Zur besseren Sichtbarmachung der einzelnen Funkenmarken bestreicht man zweckmäfsig das zu berufsende Papier beiderseitig mit Jodkalium-Stärkekleister, den man trocknen läfst; beim Funkendurchgang findet dann eine sehr deutliche Blaufärbung der betreffenden Stelle statt. Ebensogut kann zum Berufsen gewöhnliches photographisches Zelloidinpapier Verwendung finden; in seiner Silberschicht zeichnet sich ebenfalls die Funkenstelle deutlich ab. Die Verwendung von berufstem, photographischen Papier auf der Registriertrommel ermöglicht ein einfaches Fixieren der Kurven dadurch, dafs man die berufste und beschriebene Trommel dem hellen Tageslichte aussetzt; an den gezeichneten, also von Rufs befreiten Stellen schwärzt sich das Papier, während es an den anderen unverändert bleibt. Wird danach die übrige Rufsschicht entfernt, so erscheinen die gezeichneten Kurven als dunkle Linien auf hellem Grunde, die sich in gewöhnlicher photographischer Weise fixieren lassen.

Diese kinematographische Methode, die selbst bei ca. 3000facher Vergrößerung noch etwa 25 Aufnahmen pro Sekunde erlaubte, gab, wie bereits erwähnt, einige brauchbare Resultate; aber die Werte zeigten oft ganz unmotivierte, plötzliche Abweichungen; es lag dies aber nur an der etwas primitiven Konstruktion des benutzten Kinematographen, bei dem die photographische Filmschicht während der betreffenden Aufnahme oft nicht in Ruhe blieb, sondern sich infolge von Dehnung und Zerrung irgendwie bewegte.

Mit einem vollkommeneren Kinematographen dürfte aber diese eben beschriebene Anordnung noch für mancherlei Zwecke gut brauchbar sein.

Ultramikroskopische Methode.

Als definitive, zum Ziele führende Methode konnte schliefslich die ultramikroskopische benutzt werden, unter Verwendung einer sehr lichtstarken Anordnungen (vgl. S. 372). Erwähnt sei hier, dafs diese Anordnung es z. B. gestattete (bei Benutzung einer 15 Amp.-Bogenlampe) noch Momentaufnahmen in $^1/_{60}$ und weniger Sekunde bequem zu machen.

Vorversuche nach der bereits auf S. 365 angedeuteten Methode, bei welcher das leuchtende Teilchen seine Bahn auf einer feststehenden Platte während einer bestimmten Zeit aufzeichnet, gaben wohl gut ausmefsbare Bahnen — die erhaltenen Werte waren jedoch bedeutend gröfsere, als die erwarteten theoretischen; und zwar waren die Abweichungen um so beträchtlichere, je längere Belichtungszeiten gewählt waren. Diese Abweichungen erklären sich einfach daraus, dafs während dieser Belichtungen durch Absorption der Strahlung eine beträchtliche Erwärmung des Präparates stattfindet, die sich nur schwer exakt messend verfolgen läfst.

α) Prinzip der definitiven Methode.

Um die schädliche Erwärmung des Präparates durch Strahlungsabsorption nach Möglichkeit zu verhindern, wurde prinzipiell nach folgender Methode verfahren (vgl. Fig. 2): In das vertikal stehende Ultramikroskop, welches mit einem mikrophotographischen Apparat PP^1 in Verbindung steht, werden durch eine automatische Verschlufsvorrichtung (F) für jede Aufnahme auf der bei PP^1 befindlichen Platte zwei Lichtblitze von einer Bogenlampe B her hineingeworfen. Beide Lichtblitze folgen jedesmal in einem Intervall von 0.1 Sekunde aufeinander. Von jedem beweglichen Teilchen

zeigt die Platte dann zwei Abbildungen, die um eine kleine Strecke (die der Lageänderung des Teilchens während dieser Zeit entspricht) voneinander entfernt sind. Die in das Präparat gelangende Strahlung ist also auf ein Minimum reduziert, da nur die Anfangs- und die Endlage der in dieser Zeit von 0.1 Sekunde beschriebenen Bahn

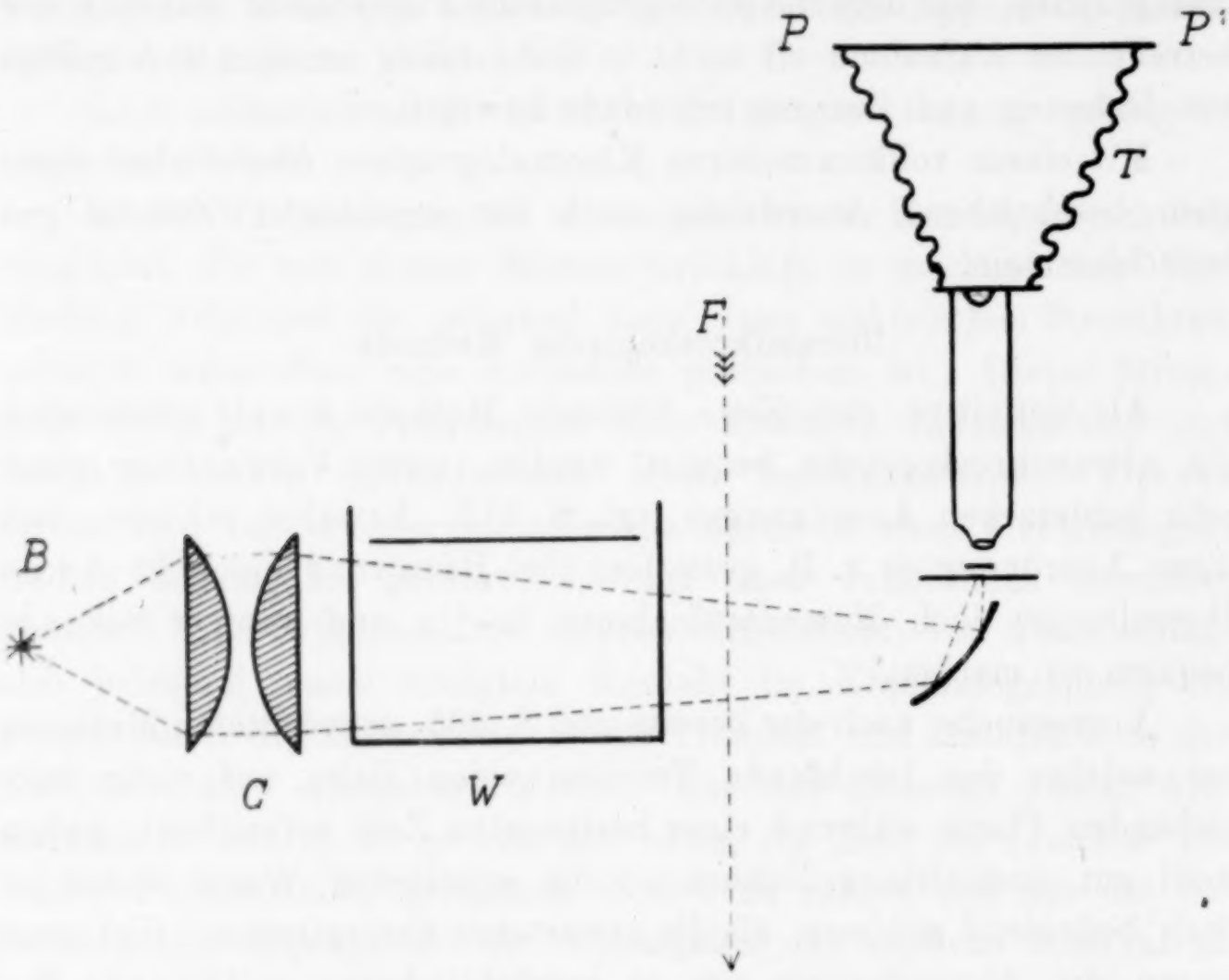


Fig. 2.

durch einen kurzen Lichtblitz markiert werden. — Eine direkte Wärmezustrahlung wird durch den zwischengeschalteten Wasserkasten *W* so gut wie vollkommen zurückgehalten.

Diese Aufnahmen wurden für ein und dieselbe Suspension bei den verschiedensten Temperaturen wiederholt und dabei dann jedesmal die den betreffenden Temperaturen zukommenden Gröfsen der Lageänderung objektiv erhalten, deren Werte mit den nach der Einsteinschen vereinfachten Formel (vgl. S. 364)

$$\lambda_x = \sqrt{\frac{T}{K}}$$

berechneten, zu vergleichen waren.

Soweit das Prinzipielle der Methode, deren experimentelle Einzelheiten im folgenden Abschnitt angegeben werden.

β) Experimentelle Einzelheiten.

1. Ultramikroskopische Vorrichtung.
2. Vorrichtung zur:
   a) Belichtung
   b) Erhitzung
   c) Temperaturbestimmung
   } des Präparates.
3. Herstellung der Suspensionen.
4. Methode der Ausmessung der Platten.

1. Ultramikroskopische Vorrichtung mit unsymmetrischer Blende im Objektiv.

Von einem schräg unter dem Mikroskoptisch befindlichen Hohlspiegel RR' (vgl. schematische Fig. 3) Äquivalentbrennweite werden die Strahlen einer nicht zu ausgedehnten Lichtquelle zu einem scharfen Bildchen innerhalb der dünnen Präparatschicht bei A vereinigt und gehen dann in der, aus der Figur erkenntlichen, Weise weiter, bis sie auf eine bei BC befindliche Blende auftreffen. Von dem durch den Spiegel hineinprojizierten Lichte kann also nichts direkt zur Beobachtung gelangen; das Gesichtsfeld erscheint daher dunkel, solange ein „optisch leeres“ Medium sich unter dem Mikroskope befindet. — Enthält das Präparat Teilchen, an denen eine Beugung statthaben kann, so gelangen von diesen Teilchen abgebeugte Strahlen durch den freien Raum CD hindurch zum Okular und zur Beobachtung.

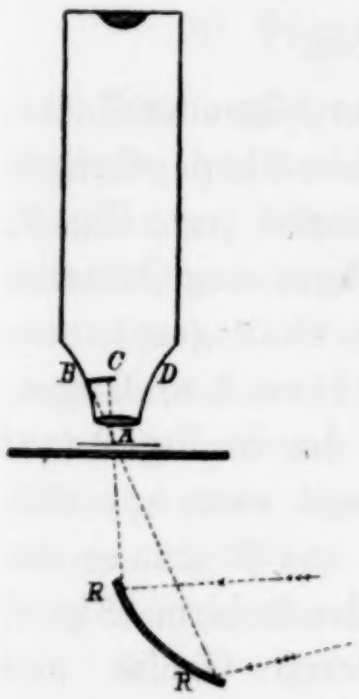


Fig. 3.

Was die Form der Blende BC anlangt, so ist klar, daſs eine Scheibe von der in Fig. 8 angedeuteten Gestalt und der Gröſse des diese Ebene schneidenden Zerstreuungskegels ausreichend ist; bequemer im Gebrauch ist jedoch eine Blende von

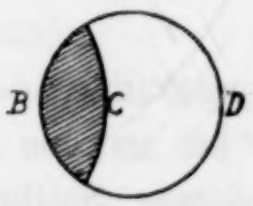


Fig. 4.

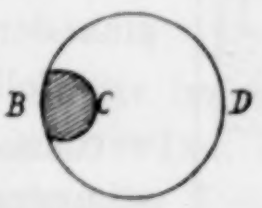


Fig. 5.

etwas gröſseren Abmessungen, weil dann geringe Abweichungen von der richtigen Justierung weniger leicht Störungen verursachen. Die

zweckmäfsigste Lage und Form der Blende ergibt sich aus den jeweiligen Konstruktionsdaten des betreffenden Objektives.

Durch das Einsetzen dieser Blende wird freilich die Lichtstärke des Mikroskopobjektives etwas herabgesetzt, entsprechend der Querschnittsverkleinerung der freien Kreisfläche in Fig. 8 und 9. Dies ist jedoch von geringem Nachteile, weil genügende Intensitäten gebeugten Lichtes eintreten; trotz dieser Abblendung ist diese Anordnung ganz erheblich lichtstärker als die sonstigen.

Besonders zweckmäfsig ist es natürlich, den Reflektorspiegel RR' von parabolischer Gestalt zu nehmen, weil dann eine exaktere Vereinigung aller Strahlen zu einem sehr kleinen Flammenbildchen bei A (der beobachteten Stelle) zu erreichen ist und weil dann auch gröfsere Spiegelaperturen, und dadurch gröfsere Beleuchtungsintensitäten möglich sind.[1]

2. Vorrichtungen.

a) Zur Belichtung des Präparates.

Um für alle Aufnahmen die beiden aufeinander folgenden Lichtblitze stets mit genau gleichem Intervall zum Mikroskop gelangen zu lassen, wurde folgende einfache Vorrichtung benutzt (vgl. Fig. 3).

Ein Blendschirm von der in nebenstehender Figur angedeuteten Form und etwa 1 m Länge kann längs der vertikal gespannten Führungsdrähte F frei fallen. Die etwa 3 m langen, vertikalen Drähte befinden sich an der in Fig. 2 (auf S. 370) mit F bezeichneten Stelle, und zwar so, dafs die Ebene beider Drähte senkrecht zur Richtung des Strahlenganges steht. In diesem Blendschirm (Fig. 3) befinden sich zwei Öffnungen, deren Gröfse und gegenseitiger Abstand so berechnet ist, dafs beim freien Fall dieses Blendschirmes von einer bestimmten Höhe herab, jede Öffnung einen Lichtblitz von $^1/_{40}$ Sekunde Dauer hindurchläfst und beide Belichtungen in einem Intervall von $^1/_{10}$ Sekunde aufeinanderfolgen.

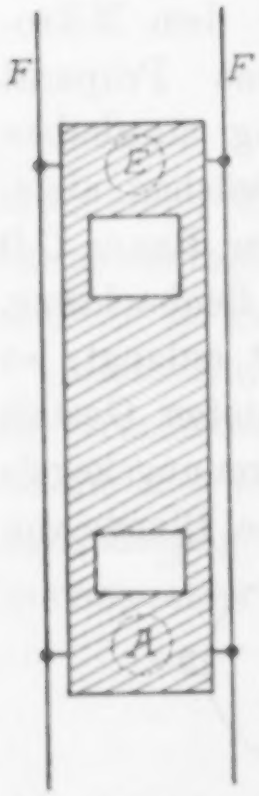


Fig. 6.

Soll z. B. eine derartige Doppelaufnahme gemacht werden, so ist der Blendschirm bis zu der ganz bestimmten Marke zu heben; in dieser Stellung trifft dann das Strahlenbündel auf die mit A und durch

[1] Ausgeführt wurde diese, bisher nicht publizierte Anordnung Anfangs 1905 von der Firma Dr. R. Krügener in Frankfurt a. M..

einen punktierten Kreis bezeichnete Fläche. Jetzt wird die photographische Platte in den Apparat eingesetzt und dem Mikroskop freigegeben.

Nach dem Lösen der Arretierung passieren dann die beiden Blendenausschnitte den Strahlengang, lassen die beiden Lichtblitze hindurch und bewirken die Doppelaufnahme auf der Platte. Gleich danach wird der Blendschirm durch einen Anschlag aufgehalten, so dafs das mit *E* bezeichnete Flächenstück des Schirmes das Licht wieder abblendet, worauf die exponierte Platte zu entfernen ist.

Zur Vermeidung von störenden Erschütterungen von seiten des Fallmechanismus, war das Ultramikroskop mitsamt dem mikrophotographischen Apparat auf einer besonderen, an der Wand befestigten Konsole aufgestellt, während die übrige Apparatur sich ganz isoliert davor befand.

b) Vorrichtung zur Erhitzung des Präparates.

Für vorliegende Untersuchung mufste es darauf ankommen, die betreffenden Bewegungen bei möglichst differenten Temperaturen zu beobachten. So weit auch der Spielraum in dieser Richtung erscheint, so waren die wirklichen Grenzen doch recht enge.

Da bei der Auswertung der beobachteten Verrückungen jedesmal die innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit bei der Aufnahmetemperatur mit in Rechnung zu setzen ist, so kam von allen Flüssigkeiten eigentlich nur das Wasser in Betracht, da nur für dieses die Werte der inneren Reibung für eine relativ grofse Zahl von Temperaturen mit ziemlicher Genauigkeit festgelegt sind.

Somit ergab sich ganz von selbst als gröfstes Temperaturintervall dasjenige von 0—100°.

In Wirklichkeit wurden die Messungen nur bei 5.5 und 12.9°, Zimmertemperatur (17—20°) und bei 72.5, 89.9 und 90.1° angestellt, weil für diese Temperaturen die Reibungskoeffizienten mit gröfster Genauigkeit angegeben sind (vgl. Tabellen Landolt und Börnstein).

Die Erhitzung der Präparate auf diese relativ hohen Temperaturen von ca. 90° bot einige Schwierigkeiten. Das einfachste wäre freilich gewesen, in einem Thermostaten das Präparat zusammen mit dem Mikroskop auf die betreffende hohe Temperatur zu bringen; es war dies aber nicht angängig, weil die Kittung der Objektivlinsen sich dabei trüben konnte.

Die Erhitzung des Präparates liefs sich schliefslich durch folgenden Präparatträger (vgl. Fig. 4 und 5) bequem erzielen:

Auf einer Glasplatte $G\,G^1$ sind zwei aus dünnstem Schablonenkupferblech hergestellte elektrische Stromzuleitungen K_1 und K_2 aufgekittet und am Ende durch eine dünne, breitgehämmerte Platindrahtschleife von etwa 4 mm Durchmesser verbunden. Dem Platin-

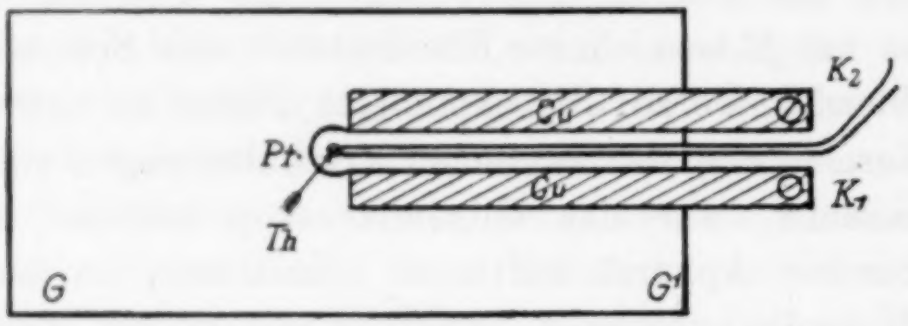


Fig. 7.

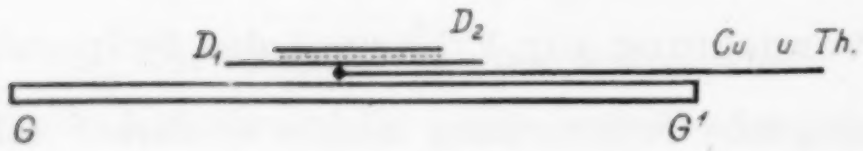


Fig. 8.

draht kann von K_1 und K_2 her ein regulierbarer elektrischer Heizstrom zugeführt werden. Auf diese Heizschleife werden einige Tropfen von möglichst klarem Paraffinöl gebracht, die das ganze Schleifeninnere und deren Umgebung ein paar Millimeter weit bedecken. Weiter kommt dann auf diese Paraffinölschicht ein relativ grofses und sehr dünnes Deckglas D_1 (vgl. Fig. 5), welches weiterhin als eigentlicher Objektträger zu dienen hat. Denn auf dieses Deckglas D_1 wird die zu untersuchende Flüssigkeit S aufgebracht und mit einem kleinen Deckglas D_2 in gewöhnlicher Weise abgeschlossen.

Beim elektrischen Anheizen der Platindrahtschleife erwärmt sich zunächst die benachbarte und relativ dicke Paraffinschicht; von dieser aus geht dann die Erwärmung rasch durch das sehr dünne Deckglas D_1 zu der dünnen Präparatschicht S. Ein derartiges Heizen des Präparates erfolgt sehr zuverlässig und rasch; schon nach wenigen Minuten bildet sich bei konstant gehaltenem Heizstrom und bei Vermeidung äufseren Luftzuges usw. ein vollkommen stationärer Zustand aus, bei welchem das in der Mitte der Heizschleife befindliche Paraffinöl und die darüber befindliche Präparatstelle praktisch die gleiche Temperatur haben.

c) Temperaturbestimmung des Präparates.

Für die Temperaturbestimmung des Präparates konnte praktisch nur das Thermoelement in Frage kommen. Versuche, das Thermoelement direkt in das Präparat einzuführen, erwiesen sich als unzweckmäfsig; denn selbst die auf das möglichste dünn gehämmerten Thermoelemente hatten immer noch eine zu beträchtliche Dicke, so dafs in der nunmehr dicken Präparatschicht sehr störende Konventionsströmungen auftraten und das Dunkelfeld ein mangelhaftes wurde.

Die schliefsliche Ausführung war folgende: Die betreffende Lötstelle des Thermoelementes wurde in die Mitte der Platindrahtschleife, an die Stelle *Th* gebracht, mafs also die Temperatur der Paraffinölschicht, die direkt unter dem im Mikroskop zu beobachtenden Präparatteile lag. Wegen der Dünnheit des trennenden Deckglases war anzunehmen, dafs die Präparattemperatur die gleiche, wie die der darunter befindlichen Paraffinölschicht sei, welche Annahme noch durch einen Kontrollversuch bestätigt wurde, bei dem gleichzeitig ein zweites Thermoelement in das Präparat und direkt über das erstere Thermoelement gebracht wurde; die Abweichung beider Angaben betrug weniger wie $^1/_{15}{}^0$ — womit eine für die Praxis vollkommen hinreichende Übereinstimmung bewiesen war.

Um die zweite Lötstelle vor Temperaturschwankungen nach Möglichkeit zu schützen, war sie in ein Petroleumbad, das sich in einem versilberten Dewarschen Gefäfse befand, geführt; ihre Temperaturen wurden an einem $^1/_5{}^0$-Thermometer abgelesen. Die erhaltenen Thermoströme wurden an einem d'Arsonvalgalvanometer abgelesen, das in dem in Betracht kommenden Bereiche vollkommene Proportionalität der Ausschläge und der Temperaturunterschiede zeigte.

Präparatträger von der eben beschriebenen Art dürften sich wegen der leichten und zuverlässigen Handhabung auch für chemische, biologische usw. Untersuchungen praktisch verwenden lassen.

3. Art der Suspension.

Wie bereits zu Eingang dieser Arbeit erwähnt wurde, zeigen alle Körper, sofern sie sich in genügend feiner Verteilung in einer Flüssigkeit suspendiert befinden, die sogenannten Brownschen Bewegungen.

Für vorliegende Zwecke war es weniger wichtig Substanzen zu finden, deren Teilchen die lebhaftesten Bewegungen zeigen; vielmehr kam es darauf an, solche Stoffe zu haben, deren Teilchen von möglichst gleicher Korngröfse zu erhalten sind, und die gleichzeitig gute ultramikroskopische Bilder geben.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dafs manche Stoffe wohl ein gutes Bild im gewöhnlichen Mikroskop, im Ultramikroskop dagegen nur ein wenig kontrastreiches, schlecht beobachtbares Bild geben.

Unter den zahllosen untersuchten Pulvern erwies sich für vorliegende Zwecke das Zinnoberpulver als das Bestgeeignete. Von ihm konnte eine Suspension von praktisch ganz gleichmäfsiger Korngröfse dadurch erhalten werden, dafs eine Suspension von diesem Stoff in einem besonders hohen (40 cm) Becherglase während einer Woche der Sedimentation überlassen wurde; die nach dieser Frist von oben abpipettierte Flüssigkeit enthielt dann praktisch nur Teilchen einer einzigen Gröfse.

Mit dieser so erhaltenen Suspension wurden dann die sämtlichen messenden Versuche angestellt, so dafs untereinander vergleichbare Versuchsreihen erhalten wurden. Diese Vorratssuspension, die vor mehr wie $^3/_4$ Jahr hergestellt wurde, blieb während der ganzen Zeit der Beobachtung stets von der gleichen Beschaffenheit und zeigte stets dasselbe kontrastreiche ultramikroskopische Bild.

Interessant ist die Beobachtung, die man an einem anderen Körper, der ebenfalls recht gleichmäfsige Korngröfse und gute Beweglichkeit zeigt, machen kann; und zwar an feinsten, suspensierten Rufspartikelchen („Lampenschwarz"). Frisch angesetzt zeigt eine derartige Suspension ein sehr kontrastreiches ultramikroskopisches Bild. Nach einigen Wochen oder, deutlicher, Monaten wird das ultramikroskopische Bild immer weniger kontrastreich und das Gesichtsfeld immer heller; es hat den Anschein, als wenn, durch die fortwährenden Karambolagen, von den ursprünglich relativ grofsen Teilchen, sehr kleine, „ultra"-ultramikroskopische abgesprengt sind; also Teilchen, die von solcher Kleinheit und Anzahl sind, dafs kein eigentliches Beugungsbild, sondern nur eine diffuse, allgemeine Aufhebung des Gesichtsfeldes erzeugt wird.

4. Methode der Ausmessung.

Die Ausmessung der Platten, auf denen die einzelnen Punktpaare sich meist als recht scharfe Bildchen zeigten, wurde zunächst

mittels Komparator versucht; aber die exakte Einstellung des Ablesemikroskopes auf die genaue Mitte des abgebildeten Teilchens ist sehr schwer zu erreichen.

Mindestens von der gleichen Genauigkeit, aber bedeutend bequemer in der Anwendung, war das folgende Verfahren: Die auszumessenden Platten wurden mittels Projektionsapparat in etwa 20facher (genau 20.3) Vergrößerung auf einen Karton entworfen und dort die Mittelpunkte der einzelnen Abbildungsscheibchen markiert, deren gegenseitige Abstände nachher direkt ausmefsbar waren.

Was nun die Vergrößerung betrifft, bei der die direkte Messung geschah, so ergibt sich (da die auf der photographischen Platte erhaltene Vergrößerung 1675fach linear betrug)

$$1675 \cdot 20.3 = 34002 \text{ linear.}$$

Die auf dem Schirme zu messenden Größen waren durchschnittlich 3—7 mm; also Größen, denen gegenüber die zu erwartenden Ablesefehler relativ kleine sein mufsten.

Von jeder Aufnahmeplatte gelangte nur der mittlere Teil mit einer Kreisfläche von etwa 3 cm Durchmesser zur Ausmessung, da nur in dieser Ausdehnung das mikroskopische Bild ein genügend korrektes war.

γ) Resultate und Diskussion ihrer Abweichungen.

Die Werte, die nach dem im vorigen Abschnitt behandelten Verfahren auf den Platten erhalten wurden, geben Anfang und Ende der Bahn eines jeden Teilchens an, welches in der Zwischenzeit irgendwelche Zickzackbahn mit tausendfachen kleinen Richtungswechseln zurücklegte. Diese Werte sind aber kein direktes Mafs für die Größen der wirklichen Verrückungen der Teilchen, da die Punktabstände auf der Platte nur Aufschlufs geben über die Lageänderungen der Teilchen in horizontaler Richtung, während die Lageänderungen in Wirklichkeit nach allen möglichen Richtungen erfolgten. — Teilchen, die sich während des Aufnahmeintervalles in horizontaler Richtung bewegten, bilden sich auf der Platte mit grofsem Einzelbildabstand ab; Teilchen, die sich während dieses Intervalles in vertikaler Richtung bewegten, erscheinen überhaupt nicht getrennt.

Da sich nun die Teilchen in allen möglichen Richtungen durch das Präparat verschieben, so müssen auf der Platte auch alle mög-

lichen Punktabstände, von Null bis zu einem Maximalwert, vorkommen. Beistehende Fig. 6 veranschaulicht diese Verhältnisse; in ihr sind für ein Teilchen, welches sich von einer Anfangslage A zu einer Endlage E verschiebt, diese Verrückungen für eine Reihe äquidistanter Richtungen gezeichnet und ihre Projektionen auf die horizontale Beobachtungsebene HH^1 angegeben. Die Abschnitte AE_1, AE_2 bis AE_9 auf der Horizontalen HH^1 entsprechen also den beobachteten Verrückungen und sind dem cos des jeweiligen Winkels

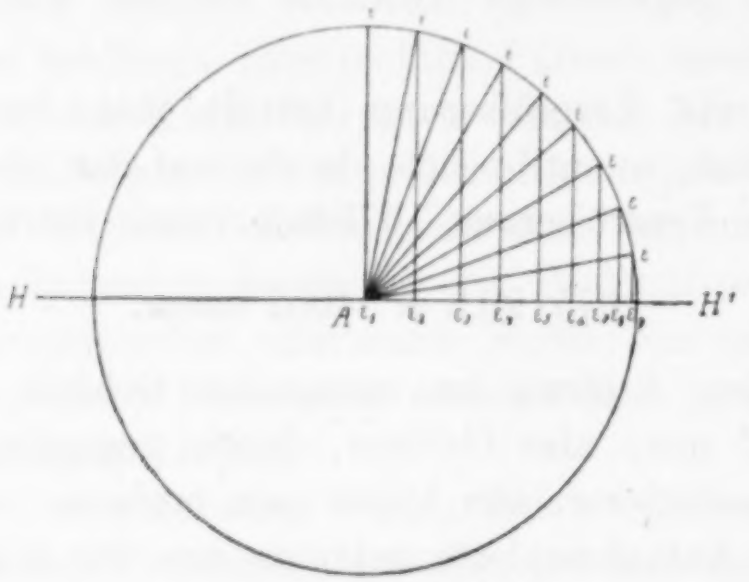


Fig. 9.

proportional, unter dem die wirkliche Verrückungsrichtung zur Horizontalebene geneigt ist.

Diese Verschiedenheit der Verrückungen auf den Einzelplatten bot für die direkte Benutzung der erhaltenen Werte grofse Schwierigkeiten; denn da an den Punktpaaren auf der Platte niemals zu erkennen ist, unter welche Winkel zur Horizontalen die Verrückung während der Aufnahme vor sich ging, so ist auch eine direkte Bestimmung der betreffenden Verrückung unmöglich.

Daher wurde für die Zwecke vorliegender Arbeit zunächst folgendes Auswertungsverfahren erwogen: Von jeder Platte wird der Maximumwert ausgesucht und gemessen und darauf das Verhältnis der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Maximalwerte mit der Einsteinschen Forderung verglichen. — So plausibel und einfach dieses Verfahren prinzipiell ist, so hat es doch grofse und unkontrollierbare Unsicherheiten bei seiner Anwendung. Vor allem, weil die Punktzahl auf den Aufnahmeplatten eine relativ recht kleine ist und somit keine genügende Wahrscheinlichkeit garantiert, dafs der beobachtete Maximumwert wirklich einer horizontalen Verrückung des Teilchens im Präparat entspricht.

Als zweites Auswertungsverfahren wurde folgendes in Betracht gezogen:

Es werden sämtliche auf einer Platte vorhandenen Werte gemessen und die innerhalb bestimmter Grenzen gleich grofsen Werte zu Gruppen zusammengefafst. Die Anzahl der in je einer Gruppe enthaltenen Werte läfst dann mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung einen Schlufs darauf machen, unter welchem wahrscheinlichen Winkel die betreffenden Verrückungen erfolgten. Denn die Wahrscheinlichkeit dafür, dafs während der Aufnahme die Verrückung genau in der horizontalen oder vertikalen Richtung erfolgt, ist ein Minimum. In den Gruppen dieser beiden Extremwerte finden sich somit die wenigsten „Treffer". Am häufigsten werden aber Verrückungen registriert, welche Bewegungen der Teilchen im Winkel von 45° zur Achse HH^1 entsprechen; in dieser Gruppe finden sich die meisten Werte. Nach diesem etwas umständlichen Verfahren läfst sich dann für jedes Punktpaar der wahrscheinliche Winkel, unter dem die Bewegung erfolgte, mit grofser Annäherung angeben. Aus dem so ermittelten Winkel und aus der Gröfse der in der Horizontalprojektion gemessenen Verrückung ergibt sich danach für jedes bewegliche Teilchen die stattgehabte wirkliche Lageänderung. Alle die so gefundenen Einzelwerte einer Platte wären dann zu einem Gesamtmittel zusammenzufassen.

Dieses Verfahren wäre aufserordentlich zeitraubend gewesen, und es wurde von ihm Abstand genommen, weil eine hier anschliefsend zu erwähnende Methode auf leichterem Wege und mit gröfserer Sicherheit zum Ziele führte.

Da es bei vorliegender Arbeit nur auf das Verhältnis der Verrückungen bei differenten Temperaturen ankam, so war folgendes Verfahren statthaft:

Von allen Einzelwerten einer Platte wird das arithmetische Mittel gebildet und so die „mittlere Verrückung auf der Platte" erhalten. Diese mittlere Verrückung entspricht also keineswegs der mittleren Verrückung im Präparat; sie ist vielmehr nur das Mittel aus den Projektionen der wahren Verrückungen und als solches bedeutend kleiner als die wahren Verrückungen. (Es versteht sich hierbei, dafs die wahren Verrückungen unter der gleichen optischen Vergröfserung angenommen sind, wie die Projektionen.)

Dieser Mittelwert wird nun bei allen Platten, die unter vollkommen gleichen Bedingungen aufgenommen werden, der gleiche

sein, abgesehen von den unvermeidlichen Versuchsfehlern und unter der Voraussetzung, dafs eine genügende Zahl von Punktpaaren zur Mittelbildung herangezogen wird. Denn bei genügend grofser Anzahl von Partikeln mufs sich in dem Präparat praktisch stets die nämliche Verteilung der verschiedenen Richtungen einstellen.

Bei anderen Platten, die während anderer Temperaturen erhalten sind, haben wir bei genügender Teilchenzahl gleichfalls wieder die nämliche Verteilung der Bewegungsrichtungen anzunehmen. Wir dürfen also auch bei ihnen das Mittel wie vorhin bilden und annehmen, dafs dieser Wert mit dem gleichen Fehlerkoeffizienten wie die übrigen Werte der anderen Platten behaftet ist.

Für vorliegende Arbeit, in der es auf das Verhältnis der Verrückungen bei differenten Temperaturen ankommt, können also direkt die aus den Plattenmessungen erhaltenen Mittelwerte zur Berechnung benutzt werden.

In dieser Weise sind die auf folgender Tabelle enthaltenen Werte berechnet und die nach Einstein theoretisch zu erwartenden Werte den experimentell gefundenen gegenübergestellt.

Die Abweichungen der experimentellen von den theoretischen Werten betragen im Gesamtmittel nicht ganz 6% und liegen in dem Sinne, dafs die beobachteten Verrückungen gröfser sind als die berechneten. Aber diese Abweichungen lassen sich ganz plausibel deuten: Trotzdem für die Aufnahme immer nur zwei ganz kurze Lichtblitze das Präparat durchsetzen, so kommt, bei der benutzten sehr intensiven Lichtquelle, dennoch ein erheblicher Energiebetrag an den suspendierten Teilchen zur Absorption und Umwandlung in Wärme. Diese Erwärmung teilt sich sofort den nächstbenachbarten Flüssigkeitsschichten mit und das Teilchen befindet sich somit eingehüllt in eine höher temperierte Flüssigkeitsschicht und vollführt raschere Bewegungen, als es die am Thermoelement abgelesene Durchschnittstemperatur der übrigen Flüssigkeit erwarten läfst. Die wesentlichste Ursache dieser Abweichungen ist jedoch in folgendem zu suchen. Von dem Heizdrahte wird eine erhebliche Menge strahlender Wärme ausgesandt, welche an den Partikelchen besonders stark zur Absorption gelangt und eine Temperaturerhöhung dieser Teilchen und deren nächster Umgebung bewirkt. Für die Aufnahmen bei den höheren Temperaturen (t_2) ist der Heizdraht stärker erhitzt und sendet dabei gröfsere Strahlungsmengen aus, als bei den niedrigeren Temperaturen t_1, bei denen er nur minimal oder oft überhaupt nicht

	Beobachtungs-temperatur		Temp. Diff.	Reibungskoeffizient bei der Temperatur		Verhältnis der Verrückungen		Anzahl der Aufnahmen bei der Temperatur		Zahl d. gemessenen und zur Mittelbildung benutzten Werte bei		Abweichung in %
						berechnet nach Einstein	aus d. Mittel d. gemessenen Werte					
	t_1	t_2		t_1	t_2			t_1	t_2	t_1	t_2	
1	20	90	70	0.0101	0.0032	1.977	2.07	4	4	37	32	+4.7
2	20	90	70	0.0101	0.0032	1.977	2.08	3	3	52	48	+5.2
3	20	72.5	52.5	0.0101	0.00392	1.743	1.9	2	3	41	53	+9.0
4	17	90	73	0.01106	0.0032	2.080	2.20	3	3	38	37	+5.8
5	17	72.5	55.5	0.01106	0.00392	1.833	1.99	2	2	29	35	+8.6
6	17	90	73	0.01106	0.0032	2.080	2.18	4	4	58	60	+4.8
7	10	90	80	0.01309	0.0032	2.290	2.37	2	2	46	46	+3.5
8	17	90	73	0.01106	0.0032	2.080	2.21	4	4	79	77	+6.3
9	17	90	73	0.01106	0.0032	2.080	2.19	5	4	83	65	+5.29
10	12.9	90	77.1	0.01258	0.0032	2.234	2.32	4	4	64	61	+3.9
11	15	90	75	0.0113	0.0032	2.110	2.22	2	2	26	28	+5.2
12	12.9	90	77.1	0.01258	0.0032	2.234	2.39	3	3	57	52	+6.7
13	5.5	90	84.5	0.01494	0.0032	2.463	2.64	1	1	24	31	+7.2

geheizt zu werden brauchte. Aus diesem Grunde müssen die mittleren Verrückungen bei den Temperaturen t_2 relativ zu grofs erscheinen. Gestützt werden diese Erklärungsversuche der Abweichung durch folgende Beobachtung: In einer sehr ungleichförmigen Suspension, in welcher sich also sehr grofse und ganz kleine Partikelchen befinden, bewegen sich diejenigen kleinen Teilchen, die sich in nächster Nähe der grofsen und stark absorbierenden Partikelchen befinden, ganz bedeutend rascher als andere Teilchen gleicher Gröfse, die sich ganz isoliert im Präparate befinden. Auf Grund dieser, wohl plausiblen Erklärung der Abweichungen zwischen Theorie und Experiment dürften die wenigen Prozente Differenz nicht besonders ins Gewicht fallen.

Aus diesen, nach einer objektiven Methode erhaltenen, Resultaten, darf wohl geschlossen werden, dafs die Vorstellung von dem Zustandekommen der „Brownschen Bewegungen", wie sie auf S. 362 und 363 wiedergegeben wurde, der Wirklichkeit sehr nahe kommt.[1]

---

[1] An dieser Stelle möge ein Teil der Diskussionsbemerkungen über Molekularbewegung und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Raum finden, die Herr Prof. Richarz im Anschlufs an einen Vortrag (M. Seddig, Marburger Sitzungsber. 1907, S. 182) über die Ergebnisse dieser Untersuchung machte und die von allgemeinem Interesse sind:

„Die Brownsche sogenannte Molekularbewegung ist aufzufassen als eine unmittelbare Folge der Wärmebewegung der Molekeln selbst und hat in ihrem Wesen noch grofse Ähnlichkeit mit der letzteren; in der Brownschen Bewegung können wir wegen der erheblicheren Gröfse und geringeren Anzahl der bewegten Teilchen eine — theoretisch betrachtet — bereits weniger ungeordnete Bewegung erblicken als es die wahre Molekularbewegung ist. Hierin liegt kein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz; denn für die Brownschen Teilchen gilt auch immer noch wegen ihrer Kleinheit und grofsen Zahl die praktische Unmöglichkeit, die Bewegung aller gleichzurichten. Darüber, dafs die Ungeordnetheit der Wärmebewegung die wesentliche Ursache für die beschränkte Umwandelbarkeit der Wärme in mechanische Energie bildet, siehe z. B. Helmholtz, Vorlesungen, Bd. 6, S. 253—261.

Das zuvor über das Verhältnis von Brownscher Bewegung und eigentlicher Molekularbewegung Gesagte, sowie auch andere Schwierigkeiten bei Betrachtungen über die Verwandlung von geordneter in ungeordnete Bewegung und die Unmöglichkeit völliger Rückverwandlung lassen sich m. E. durch folgende Überlegung beheben. Einerseits gibt es keine vollkommen reibungslosen Bewegungen, d. h. also vollkommen geordnete, bei denen nicht durch Reibung oder reibungsähnliche Vorgänge wenigstens ein kleiner Teil der geordneten Bewegung in ungeordnete überginge. Andererseits gibt es aber auch keine im Sinne der Theorie vollkommen ungeordnete Bewegung. Die „vollkommene Unordnung", wie sie theoretisch durch das Maxwellsche Verteilungs-

Trotz der Abweichungen dürfen diese Messungen wohl als eine direkte, experimentelle Bestätigung dafür gelten, dafs die jetzt fast allgemein angenommenen Anschauungen einer kine-

gesetz der Geschwindigkeiten unter nicht blofs sehr viele, sondern unendlich viele Teilchen gegeben ist, ist zwar der wahrscheinlichste Zustand, kann aber in keinem Falle in der Natur völlig verwirklicht sein. Denn jede Verwandlung von geordneter Bewegung in ungeordnete, z. B. die Auflösung eines Gasstrahles zuerst in gröfsere, dann in kleinere und immer kleinere Wirbel und unregelmäfsige Bewegungen, verliert nur asymptotisch den letzten Rest von Ordnung, bedarf also unendlich langer Zeit bis zu deren völligem Verlust. Da nun solche Umwandlungen allenthalben neu vor sich gehen, kann auch nirgend der Zustand völliger Ungeordnetheit der Bewegung, Boltzmanns wahrscheinlichster Zustand, in endlicher Zeit vollkommen erreicht werden. Dies hindert natürlich nicht, in theoretischen Überlegungen den Zustand vollkommener Unordnung für die Wärmebewegung als Postulat aufzustellen, was man ebenso darf, wie man vollkommen geordnete Vorgänge, frei von entstehender Unordnung, bei den reversiblen Prozessen theoretisch annimmt. Beides sind also nur Abstraktionen.

In analytischer Beziehung manifestiert sich der für die Wärmebewegung als vollkommen ungeordneter angenommene Zustand als ein nur idealer, niemals wirklicher, auch darin, dafs er — wie schon oben hervorgehoben — nicht für sehr viele, sondern nur für unendlich viele, im Maxwellschen Verteilungsgesetz formuliert werden kann. Bei dessen Ableitung findet immer an irgend einer Stelle der Beweisführung ein darauf bezüglicher mathematischer Übergang statt. [Der Gültigkeit des Maxwellschen Verteilungsgesetzes ist noch eine andere Grenze gesteckt in der Unmöglichkeit von Über-Lichtgeschwindigkeit.]

Die wirklichen Vorgänge in der Natur können sich zwar beliebig einem der beiden idealen Grenzfälle der völligen Ordnung bzw. Unordnung nähern, nie aber einem von ihnen völlig entsprechen, sondern liegen stets dazwischen. Um einen geometrischen Vergleich zu brauchen: wir bewegen uns bei den wirklichen Vorgängen auf einer Kurve, die mehr oder weniger grofsen Werten der Ungeordnetheit der Bewegungen entspricht; diese Kurve verläuft nach zwei entgegengesetzten Richtungen ins Unendliche, sich zwei parallelen Asymptoten nähernd, welche die ideale völlige Geordnetheit bzw. Ungeordnetheit der Bewegungen bedeuten, die wirklich beide nicht existieren.

Das Boltzmannsche sogenannte H-Theorem, das die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes formuliert, gibt an, dafs endliche Zustandsänderungen immer nur in Richtung einer Zunahme der Unordnung stattfinden können. Die Umwandlung von wirklicher Molekularbewegung in Brownsche Bewegung scheint mir im Sinne meiner obigen Ausführungen nur ein verschwindend kleiner Schritt in Richtung zunehmender Ordnung zu sein, so dafs aus diesem Grunde ich in ihr noch keinen Widerspruch gegen Boltzmanns H-Theorem erblicke.

Übrigens sei noch auf die Bemerkung Helmholtz' in seinen Vorlesungen, Bd. 6, S. 259 und 260 ausdrücklich hingewiesen, wo er Erwägungen darüber anstellt, ob nicht vielleicht in der organischen Natur direkte, teilweise Ordnung von ungeordneter Wärmebewegung stattfinden könne."

tischen Wärmetheorie zu Recht bestehen. Die Brownsche Bewegung der kleinen suspendierten Teilchen gibt also dem Auge direkt erkennbar ein vergröbertes Bild jener Wärmebewegung der Flüssigkeitsmolekeln, deren Folge sie sind.

Diese Arbeit ging aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg hervor.

Herrn Professor Richarz, der sie anregte, danke ich herzlichst sowohl für das grofse Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, als auch für die Gewährung seiner Institutsmittel, mit denen er, soweit möglich, den Fortgang der Arbeit unterstützte.

Übersicht der Literatur der Brownschen Molekularbewegung.

1. R. Brown, *Pogg. Ann.* **14** (1828), 294.
2. Muncke, *Pogg. Ann.* **17** (1829), 159.
3. Regnault, *Journ. Pharm.* [3] **34** (1857), 141.
4. O. Wiener, *Pogg. Ann.* **118** (1863), 79.
5. F. Schultze, *Pogg. Ann.* **129** (1866), 366.
6. Cantoni, *Nuovo Cimento* **27** (1867), 156.
7. S. Exner, Wien. Sitzungsber. **56** (1867), 116.
8. Van der Mensbrugghe, *Pogg. Ann.* **138** (1869), 323.
9. Dancer, *Proc. Manch. Soc.* **9** (1869), 82.
10. Jevons, *Proc. Manch. Soc.* **9** (1869), 78.
11. E. Nägeli, Münchn. Sitzungsber. **1879**, 389.
12. Van der Mensbrugghe, *Pogg. Ann.* **146** (1872), 625.
13. G. Gouy *Journ. Phys.* **1888**, 561.
14. F. Kolacek, Beibl. z. d. *Ann. Phys.* **1889**, 877.
15. Meade Beache, *Proc. Amer. Phil. Soc.* **33** (1894), 227.
16. K. Maltézos, *Compt. rend.* **121** (1895), 203.
17. G. Guglielmo, *Rendic. R. Acc. dei Lincei* [5] **6** II (1897), 254.
18. G. Quincke, Naturf.-Vers. Düsseldorf **1898**.
19. V. Spring, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **19** (1900), 204.
20. F. Exner, *Ann. Phys.* **2** (1900), 843.
21. E. Raehlmann, *Physik. Zeitschr.* **4** (1903), 884.
22. A. Cotton und H. Mouton, *Compt. rend.* **138** (1904), 1584 u. 1692.
23. A. Einstein, *Ann. Phys.* **17** (1905), 549.
24. A. Einstein, *Ann. Phys.* **19** (1906), 371.
25. Perrin, *Ann. chim. phys.* [8] **18** (1909), 1; *Physik. Zeitschr.* **10** (1910), 461.
26. Siedentopf, Verh. Phys. Gesellsch. **12** (1910), 26.
27. Perrin, Kolloidchem. Beihefte **1** (1910), 270.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. September 1911.

Die Erkennung einiger Elemente mit unlöslichen Sulfaten: Barium, Strontium, (Calcium) und Blei.

Von

Philipp E. Browning und Philipp L. Blumenthal.[1]

Bei dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse werden die Erdalkalimetalle gewöhnlich mit Ammoniumkarbonat abgeschieden, nachdem Schwefelwasserstoff und Ammoniumhydroxyd zur Entfernung einer gröfseren Anzahl von Basen benutzt worden sind. Es ist bereits seit langem beobachtet worden, dafs bei diesem Verfahren eine beträchtliche Menge der alkalischen Erden, besonders von Barium und Strontium bei Zusatz von Ammoniumkarbonat sich nicht zeigt. Die Gründe für diesen Verlust waren: Oxydation von Schwefelwasserstoff oder anderen Sulfiden zu Sulfaten und die Ausfällung von Erdalkalisulfaten, die Bildung von Karbonaten in alkalischer Lösung und die dadurch bedingte Fällung der Karbonate, sowie schliefslich die Neigung grofser Mengen Ammoniumsalze, die sich während der Analyse ansammeln, die Fällung der Erdalkalikarbonate durch Ammoniumkarbonat zu verhindern. Verschiedene Vorsichtsmafsregeln sind vorgeschlagen worden, um diese Fehlerquellen zu beseitigen; so z. B. die sorgfältige Entfernung von überschüssigem Schwefelwasserstoff durch Kochen, die Benutzung von frisch hergestelltem, karbonatfreiem Hydroxyd und die Entfernung der Ammonsalze durch Glühen vor der Fällung der Erdalkalimetalle als Karbonate.

Die hier zu beschreibende Untersuchung wurde ausgeführt um 1. die Wirksamkeit einer direkten Fällung der Erdalkalisulfate nach Entfernung von einwertigem Quecksilber, Silber und eines Teils des Bleis durch Salzsäure zu prüfen; 2. sollte die Einwirkung des Glühens mit Kohle auf diese Sulfate studiert werden. Für diese Zwecke wurden Lösungen hergestellt, die in jedem Kubikzentimeter 1 mg des betreffenden Elementes enthielten.

---

[1] Aus dem Journ. Amer. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

Vorläufige Versuche zeigten, dafs in einem Volumen von 10 ccm 1 mg Strontium, 0.5 mg Blei und 0.1 mg Barium deutliche Niederschläge gaben, wenn man einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zusetzte und wenige Minuten stehen liefs; 10 mg Calcium gaben einen Niederschlag beim Stehen über Nacht.

Die Einwirkung von Ammoniumacetat auf die Sulfate von Barium und Blei wurde folgendermafsen untersucht: Zwei Lösungen mit 0.1 g Blei und 4 g Ammoniumacetat in 10 ccm Wasser gaben keinen Niederschlag, wenn ein geringer Überschufs von Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Bei Zusatz von mehr Schwefelsäure zeigte sich Neigung zum Ausfallen des Bleisulfats. Benutzte man Ammoniumsulfat anstatt Schwefelsäure, so fand keine Fällung statt, selbst mit einem reichlichen Überschufs des Reagenzes. Um die Empfindlichkeit der Bariumfällung unter diesen Bedingungen zu prüfen, setzte man 1 mg Barium zu einer klaren Lösung von 0.1 g Blei, 4 g Ammoniumacetat und 1 g Ammoniumsulfat in 10 ccm Wasser. Das Bariumsulfat wurde sogleich gefällt. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dafs Bariumsulfat in kleinen Mengen in Gegenwart von Bleisalzen gefällt werden kann, wenn man für einen genügenden Überschufs von Ammoniumacetat sorgt und Ammoniumsulfat als Fällungsmittel benutzt.

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium[1] haben wir die Anwendung des Schmelzens mit Kohle zur Reduktion der schwerlöslichen Doppelsulfate der Ceriterden mit den Alkalisulfaten besprochen und die Tatsache erwähnt, dafs dieser Schmelzprozefs für die Darstellung von löslichen Barium- und Strontiumsalzen aus Baryt und Cölestin benutzt worden ist. Wir wollen jetzt zeigen, dafs dies Verfahren anwendbar bleibt auf die Auffindung der Erdalkalien, wenn sie als Sulfate vorhanden sind.

Verschiedene Lösungen mit 0.5 mg Barium wurden mit Schwefelsäure behandelt und das Bariumsulfat nach Filtration direkt auf dem Filter mit etwas reiner Zuckerkohle vermischt und das Papier mit Sulfat und Kohle in einem geschlossenen Glasrohr einige Minuten auf volle Rotglut erhitzt. Nach dem Glühen wurde die Masse durch Kochen mit etwas Salzsäure ausgezogen und die filtrierte Flüssigkeit mit Schwefelsäure behandelt. In jedem Falle war der Niederschlag deutlich, wenn auch in einigen Fällen nur schwach. Wir machten einige vergleichende Versuche, indem wir gleiche

[1] *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* **32**, 164.

Mengen von Bariumsulfat in der beschriebenen Weise behandelten und andererseits dem bekannten Schmelzprozefs mit Natriumkarbonat unterwarfen (Schmelzen, Waschen mit Wasser, Auflösen der Karbonate in Salzsäure). Es zeigte sich möglicherweise eine geringe Überlegenheit beim Karbonatverfahren, soweit die Menge des gefundenen Bariums in Betracht kommt. Aber dieser Vorteil ist nicht so grofs, dafs er die Zeitersparnis bei Anwendung des Kohleprozesses aufwiegen könnte.

Als Ergebnis dieser Untersuchung wird das folgende Verfahren vorgeschlagen:

Ungefähr 10 ccm einer Lösung, die einwertiges Quecksilber, Silber, Blei, Barium, Strontium und Calcium neben anderen Elementen enthalten kann, werden mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Überschufs behandelt, und die gefällten Chloride abfiltriert. Das Filtrat versetzt man mit 5 g Ammoniumacetat und einer 10%igen Lösung von Ammoniumsulfat bis zur vollständigen Fällung. Nach schwachem Erwärmen werden die Erdalkalisulfate abfiltriert und mit einer gesättigten Ammoniumacetatlösung gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Blei mit Schwefelwasserstoff mehr liefert. Filtrat und Waschwässer werden aufgehoben zur Behandlung nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse. Die gefällten Sulfate auf dem Filter versetzt man mit einer geringen Menge reiner Zuckerkohle, rollt das Papier auf und bringt es entweder in einen Porzellantiegel mit Deckel oder in ein geschlossenes Glasrohr, worauf man die Masse einige Minuten bis zur vollen Rotglut erhitzt. Die geschmolzene Masse behandelt man mit etwa 5 ccm 50%iger Essigsäure und erwärmt, wobei die Anwesenheit von Erdalkalielementen sich bereits durch den Geruch von Schwefelwasserstoff zu erkennen gibt. Das Filtrat wird zur Prüfung auf Barium mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung behandelt. Das Bariumchromat entfernt man durch Filtration und die Filtrate kocht man mit Natriumkarbonat zur Fällung von Strontium und Calcium als Karbonate. Wenn der Niederschlag der Karbonate sehr klein ist, kann man ihn lösen und spektroskopisch prüfen. Ist seine Menge jedoch nicht zu gering, so löst man ihn nach sorgfältigem Waschen in Salpetersäure und trennt Strontium und Calcium durch Entwässerung mit Amylalkohol.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Alle Prüfungen auf Strontium und Calcium wurden durch das Spektroskop bestätigt und bei Versuch 4 und 5 fand man das Strontium durch spektroskopische Prüfung.

	Angewandte Menge				Gute Reaktion für
	Pb in g	Ba in g	Sr in g	Ca in g	
1	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	alle Elemente
2	0.0250	0.0250	0.0250	0.0250	Pb, Ba, Sr; Ca schwach
3	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	Pb, Ba; Sr ziemlich scharf, Ca zweifelhaft
4	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050	Pb, Ba; Sr ziemlich scharf
5	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	Pb; Ba zieml. scharf; Sr schwach
6	0.1000	0.0050	—	—	Pb, Ba
7	0.1000	0.0010	—	—	Pb; Ba schwach

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dafs die vorgeschlagene Prüfung auf Barium und Strontium wenigstens bis auf 1 mg jedes der Elemente wirksam ist. Sie kann mit Vorteil der Gruppenfällung durch Schwefelwasserstoff im gewöhnlichen Gang der Analyse vorausgehen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1911.

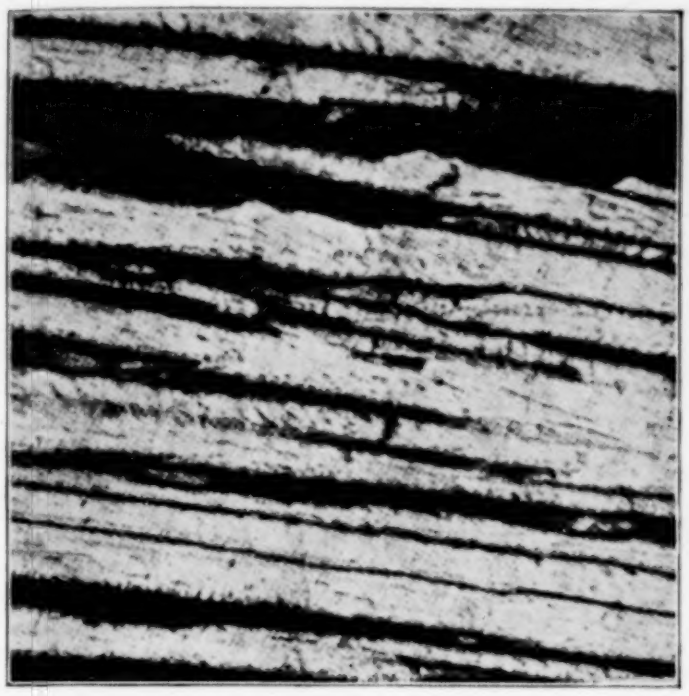


Fig. 1.

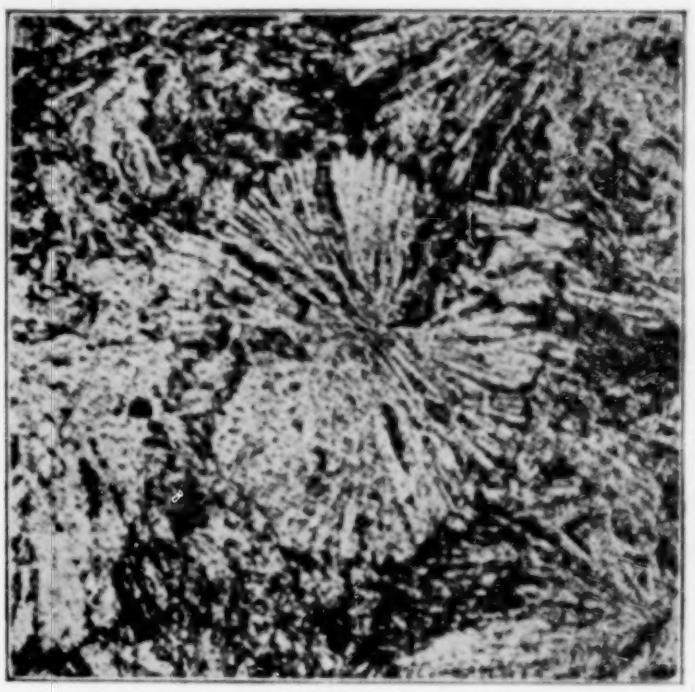


Fig. 2.

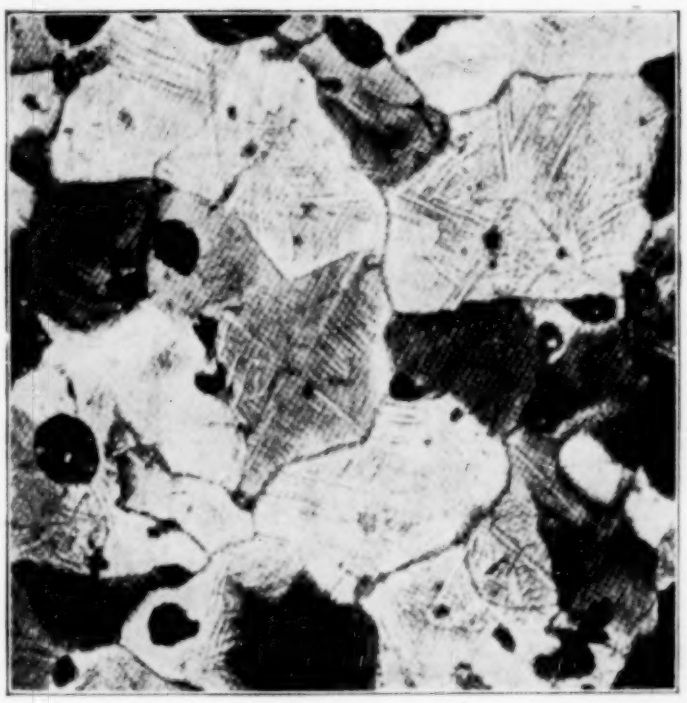


Fig. 3.



Fig. 4.

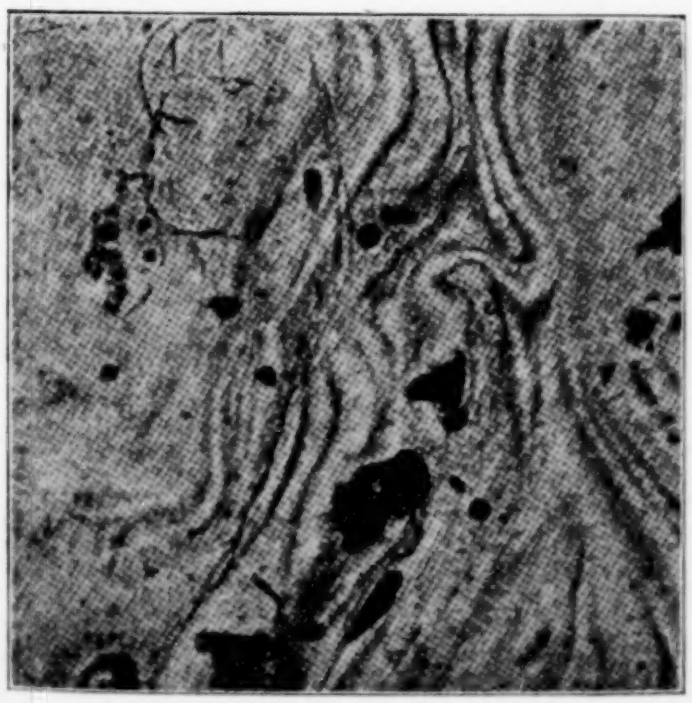


Fig. 5.

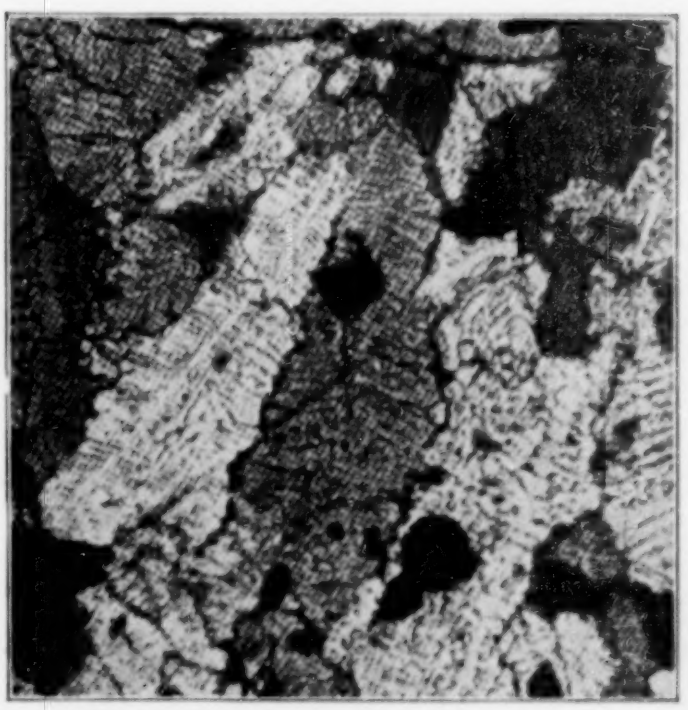


Fig. 6.

S. Ginsberg.

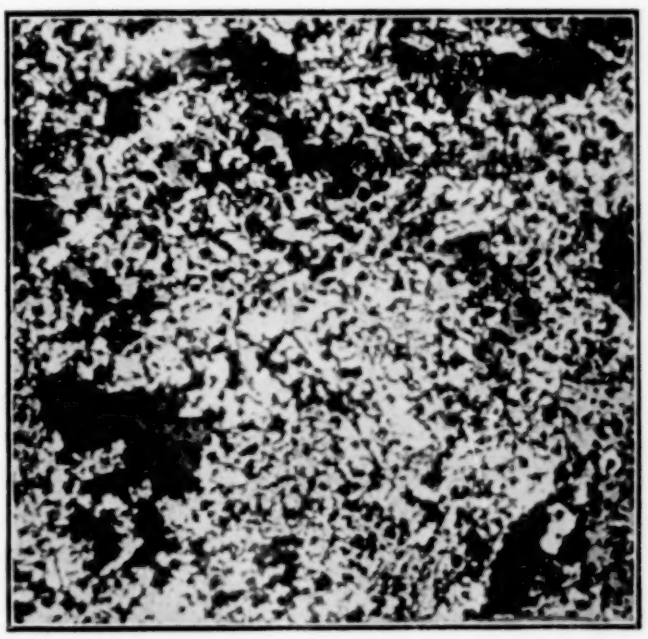
Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.



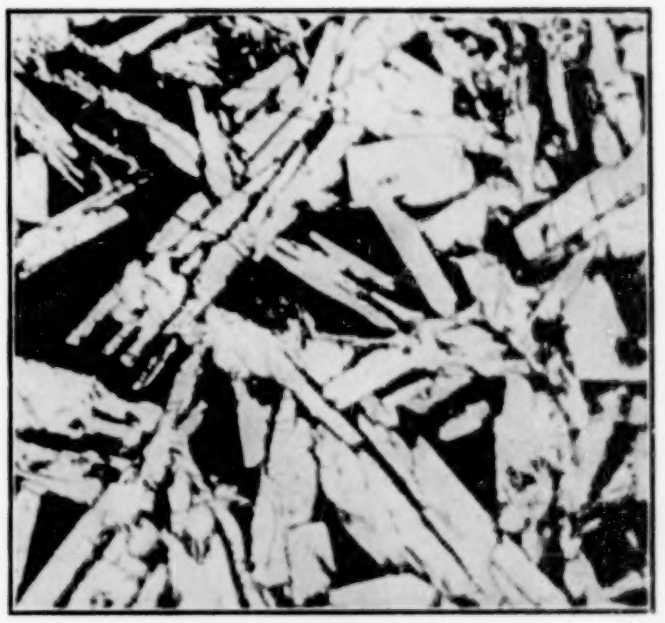
$CaSiO_3$.
Fig. 1.



$MnSiO_3$.
Fig. 2.



66.6 % $CaSiO_3$ + 33.4 % $CaTiO_3$. Nikol +
Fig. 3.



88.5 % $CaSiO_3$ + 11.5 % $CaTiO_3$.
Fig. 4.



36.3 % $MnSiO_3$ + 63.7 % $MnTiO_3$
Fig. 5.



56.6 % $MnSiO_3$ + 43.4 % $MnTiO_3$.
Fig. 6.

S. Smolensky.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.



67 % $MnSiO_3$ + 33 % $MnTiO_3$.
Fig. 7.



77.7 % $MnSiO_3$ + 22.3 % $MnTiO_3$.
Fig. 8.



57.9 % $BaSiO_3$ + 42.1 % $BaTiO_3$ Nikol +.
Fig. 9.



$CaSiTiO_5$. (Sphen).
Fig. 10.

S. Smolensky.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Band 73. ***(Schlussheft von Band 73.)*** *Heft 3.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. Biltz-Clausthal, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Berlin, F. A. Gooch-New Haven, Conn., F. Haber-Charlottenburg, W. Hempel-Dresden, E. Heyn-Charlottenburg, K. A. Hofmann-Charlottenburg, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, W. Muthmann-München, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Danzig, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London, R. F. Weinland-Tübingen, L. Wöhler-Karlsruhe, R. Zsigmondy-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen — in Frankfurt a. M.

Mit drei Tafeln.



Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 12. Januar 1912. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Seite

A. S. Ginsberg, Über einige künstliche Alumosilikate vom Typus $\overline{R}O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Mit 2 Fig. im Text u. 1 Tafel. (18. August 1911.) 277

S. Smolensky, Schmelzversuche mit Bisilikaten und Titanaten. Mit 2 Figuren im Text und 2 Tafeln. (18. August 1911.) 293

A. Hantzsch, Über rotes und blaues Kobaltohydrat. (13. November 1911.) 304

A. Hantzsch u. Yuji Shibata, Über Rhodankobaltverbindungen — ein Beitrag zur Ursache des Farbenwechsels der Kobaltsalze. Mit 6 Fig. im Text. (13. November 1911.) 309

J. d'Ans und W. Friederich, Über Derivate des Hydroperoxyds. Mit 1 Figur im Text. (2. November 1911.) 325

M. Seddig, Messung der Temperatur-Abhängigkeit der Brown-Zsigmondyschen Bewegung. Mit 9 Figuren im Text. (25. September 1911.) . 360

Philipp E. Browning u. Philipp L. Blumenthal, Die Erkennung einiger Elemente mit unlöslichen Sulfaten: Barium, Strontium, (Calcium) und Blei. (11. Oktober 1911.) 385

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 73.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 5. Januar 1912):

Oskar Klein, Über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien. (22. Dezember 1911.)

E. Beckmann, Essigsäure als ebullioskopisches Lösungsmittel. (30. Dezember 1911.)

E. Beckmann nach Versuchen mit W. Weber, Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen —35,7 bis 82,9°. (30. Dezember 1911.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

BEILSTEINs Anleitung zur qualitativen Analyse. 9. Auflage. Neu bearbeitet von Prof. E. Winterstein und Dr. G. Trier in Zürich. VI, 80 S. 1909. M. 2.—, geb. M. 2.60.

Chemiker-Zeitung: Der bekannte „Kleine Beilstein" liegt hier in neuer 9. Auflage vor. Die Verfasser haben es geschickt verstanden, durch Modernisierung (Ionentheorie, Massenwirkungsgesetz) den alten bewährten Inhalt auch für unsere Zeit brauchbar zu gestalten. Durch kluge Beschränkung im einzelnen ist der handliche Umfang der alten Auflagen unverändert geblieben.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse.

Professor Dr. Richard Lorenz,
Frankfurt a. M., Physikalischer Verein,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,

zu senden.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

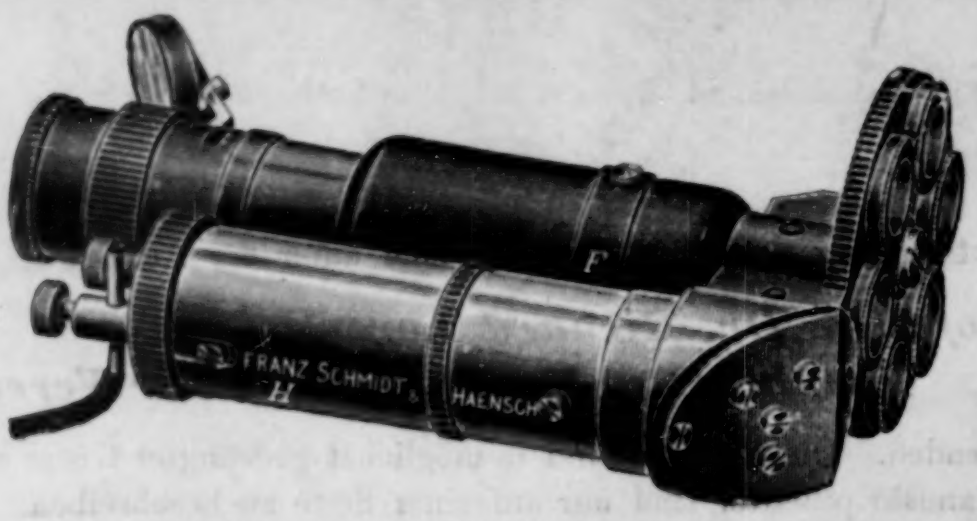
Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.



Taschenspektroskop mit Skale und Linsenscheibe.

Polarisationsapparate, Spektralapparate, Kolorimeter, Spektralphotometer, Projektionsapparate

und andere wissenschaftliche Instrumente.

Preislisten kostenlos.

Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

TAMMANN, GUSTAV, Kristallisieren und Schmelzen. Ein Beitrag zur Lehre der Änderungen des Aggregatzustandes. 8°. X, 348 S. mit 88 Abbildungen. 1903. M. 8.—, geb. M. 9.—.

Zeitschrift für Elektrochemie: Veröffentlichte und unveröffentlichte Früchte siebenjähriger experimenteller Arbeiten vereint das vorliegende Werk mit neuen originalen Gedanken zu einem stattlichen Gesamtbild. Es handelt namentlich von dem Studium eines Parameters beim Übergang der beiden Aggregatzustände, dessen Effekt im gewöhnlichen Leben wenig beachtet wird, nämlich des Druckes, der in bedeutsamem Maße nur unter Aufwand großer Experimentierkunst variierbar ist. Derartige Untersuchungen haben den Verfasser zu einer neuen Anschauung über die Form der Gleichgewichtskurven geführt, welche den Übergang von kristallisierten (anisotropen) in isotrope (flüssige oder amorph-feste) Körper darstellen. In eindringender, teils thermodynamisch-theoretischer, teils experimenteller Beweisführung an der Hand vieler Messungen werden die Grenzbedingungen für den kristallisierten Zustand nach Druck, Volum und Temperatur festgestellt. Mancherlei frühere Anschauungen werden korrigiert, mancherlei wenig Gekanntes, wie die Lehre von den falschen Gleichgewichten, wird in seiner wahren Bedeutung gewürdigt, und in jeder Beziehung ist das ganze Buch vom Geiste schärfster Gründlichkeit durchweht. Von großem Interesse sind die Befunde des Verfassers über Kristallisationsgeschwindigkeiten, die Fähigkeit der Stoffe zur Bildung von Kristallkeimen, die Mannigfaltigkeit der Polymorphie und deren viele neue Beispiele, so daß nach dem Gesagten sowohl der Theoretiker, wie derjenige, den vorwiegend die experimentellen Tatsachen interessieren, reiche Anregung und Belehrung aus dem Buche davontragen wird.

Allgem. Ztg., München: Für die Entstehungsursachen des Erdbebens und der vulkanischen Kräfte hat die Kenntnis der hochschmelzenden Stoffe eine besondere Bedeutung: die Arbeit von Prof. Tammann dürfte durch ihren exakt wissenschaftlichen Wert befruchtend auf die theoretischen Folgerungen einiger kosmologischer Probleme einwirken, denn sie zeigt uns an einer Reihe von Stoffen, aus denen auch unsere Erde zusammengesetzt ist, wie sie sich bei verschiedenen Temperaturen und Druckverhältnissen verhalten.

Hierzu eine Beilage: **Aufruf der Redaktionen Chemischer Zeitschriften an die Autoren.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.